

## DM 05 : Equilibres et évolution

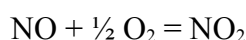
A rendre le mardi 29/11/2014

### I ) Equilibres entre oxydes d'azote

On donne les capacités calorifiques molaires standard à pression constante des gaz suivants :

Gaz	NO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
C <sub>p,m</sub> (J/K/mol)	29,9	27,9	30,0

1 ) On place dans une enceinte initialement vide de 10,0 L à la température fixée T = 400 K, une mole de NO<sub>(g)</sub> et une demi mole de O<sub>2(g)</sub>. Il se produit alors la réaction en phase gazeuse :



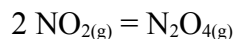
A l'équilibre, on mesure une pression de 4,20 bars. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à T = 400K. On supposera les gaz comme parfaits.

2 ) On enferme, à pression maintenue constante de 1 bar, une mole de NO<sub>(g)</sub>, une demi-mole de O<sub>2(g)</sub> et 2 moles de diazote (gaz inerte) dans une enceinte initialement vide et supposée adiabatique. Les gaz sont initialement à 300 K. La température finale vaut 400K.

2.a ) Déterminer les quantités à l'équilibre.

2.b ) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 400K.

3 ) On appelle K°(T) la constante d'équilibre de la réaction :



On étudie un système fermé contenant NO<sub>2(g)</sub> (constituant 1), N<sub>2</sub>O<sub>4(g)</sub> (constituant 2) et éventuellement de l'hélium (constituant 3).

3.a ) Exprimer la constante d'équilibre en fonction de la pression totale P et des quantités de matière à l'équilibre n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> et n<sub>3</sub>.

3.b ) Donner l'expression de l'affinité chimique de la réaction en fonction de T, K° et Q (quotient de réaction).

3.c ) Montrer qu'une augmentation de pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens indirect.

3.d ) On introduit de l'hélium à T et P constant. Déterminer le sens d'évolution.

## II ) Chimie du fer et du cyanure en solution

L'acide cyanhydrique, encore appelé acide prussique, possède une forte odeur d'amande. Il est soluble dans l'eau et extrêmement toxique puisque 50 mg suffisent à entraîner la mort d'un être humain. Sa base conjuguée, moins dangereuse, peut donner de nombreux complexes colorés et particulièrement stables, en particulier avec le fer. Rappelons qu'en milieu biologique, la formation de tels complexes bloque l'oxygénation des cellules.

Cette partie envisage la préparation d'une solution aqueuse de complexes du fer et du cyanure. Selon le degré d'oxydation du fer, ces complexes trouvent de nombreuses applications :

- avec le fer(II), ils sont utilisés en œnologie pour éliminer les traces de métaux des vins rosés et blancs, ou comme additif alimentaire (E536), notamment pour le sel de cuisine.
- avec le fer(III), ils sont utilisés en photographie argentique comme affaiblisseur de l'image (teinte sépia) en exploitant ses propriétés oxydo-réductrices.

Ces complexes peuvent également servir à la synthèse de pigments célèbres comme le bleu de Prusse, doté de propriétés complexantes très efficaces pour éliminer le césium 137, un élément radioactif, du corps humain. Le bleu de Prusse a ainsi pu être utilisé après des accidents nucléaires comme celui de Fukushima en 2011.

Dans les conditions du problème, la pression totale est  $P = 1$  bar,  $T = 298$  K. Les solutions sont préparées sous atmosphère de diazote pour s'affranchir de la présence de dioxygène.

On fournit les données suivantes :

- Constante d'autoprotolyse de l'eau :  $pK_e = 14$
- Constante d'acidité de l'acide cyanhydrique :  $pK_a = 9,3$
- Produit de solubilité :

$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
$pK_{s1} = 15$	$pK_{s2} = 38$

- Constante globale de formation de complexe :

$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
$\log(\beta_1) = 24$	$\log(\beta_2) = 31$

- Potentiel standard d'oxydoréduction :

$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$H^+/H_2$	$O_2/H_2O$
$E_1^0 = -0,44$ V	$E_2^0 = 0,77$ V	$E_3^0 = 0$ V	$E_4^0 = 1,23$ V

### Dissolution de KCN

1 ) Donner la définition d'un acide et d'une base de Brønsted. A quelle condition un acide peut-il être considéré comme fort dans l'eau ?

2 ) Comment qualifier les propriétés acides d'une part et basiques d'autre part du couple  $HCN/CN^-$  ?

3 ) En supposant qu'une espèce A est négligeable devant une espèce B dès que  $[A] \leq 10 [B]$ ,

déterminer les domaines de pH de prédominance des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ . Ces domaines de pH permettront de négliger l'autoprotolyse de l'eau devant les autres réactions chimiques dans le cas d'une solution d'acide ou de base.

4 ) Calculer le nombre de moles  $n$  du sel KCN totalement soluble à dissoudre dans un litre d'eau pure pour obtenir une solution de  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Comment s'appelle une telle solution et quelles sont ses propriétés ?

5 ) On dissout à présent une quantité  $n_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  mol de KCN dans un litre d'eau pure. Calculer le pH de la solution (solution  $S_0$ ). Vérifier l'ensemble des approximations et donner les concentrations de tous les ions en solution ainsi que  $[\text{HCN}]$ .

### **Dissolution du fer (partie facultative pour les 3/2)**

6 ) Déterminer l'expression du potentiel standard d'oxydoréduction  $E_5^0$  du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  en fonction de  $E_1^0$  et  $E_2^0$ . On prendra comme résultat numérique  $E_5^0 = -0,04$  V.

Une attaque par l'acide chlorhydrique d'une quantité  $n_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de fer métallique est réalisée en milieu aqueux. On obtient 1 litre d'une solution ( $S_1$ ) jaune, de pH égal à 1, où le fer a été totalement dissous.

7 ) Calculer le pH d'apparition des précipités d'hydroxydes de fer(II) et de fer(III) pour une concentration en espèce soluble  $C_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Compte-tenu des domaines d'existence de ces précipités, que peut-on conclure sur la nature de l'espèce soluble majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution ( $S_1$ ) ?

8 ) Quelles réactions sont susceptibles de se produire lors de l'attaque du fer métallique par l'acide chlorhydrique (on écrira ces réactions pour une mole de fer) ? S'accompagnent-elles d'un dégagement gazeux ? Si oui, préciser sa nature.

9 ) On donne  $0,44/0,03 = 14,7$ . Calculer les grandeurs pK associées aux constantes d'équilibre des réactions précédentes. En déduire l'espèce aqueuse majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution ( $S_1$ ).

10 ) La solution ( $S_1$ ) est portée à un pH de 11 sans variation de volume (solution ( $S_2$ )) et perd sa coloration. Que peut-on dire de la concentration totale en espèce soluble du fer dans cette solution ( $S_2$ ) ? Sous quelle forme se trouve l'élément fer ?

### **Mélange des solutions issues de KCN et du fer (partie facultative pour les 3/2)**

On ajoute progressivement à la solution précédente ( $S_2$ ), la solution cyanhydrique ( $S_0$ ) préparée à la question 5. On obtient une solution ( $S_3$ ) jaune de volume final égal à 2 litres, exempte de tout précipité.

11 ) Ecrire la réaction prépondérante qui se produit lors de ce mélange et calculer sa constante d'équilibre. Donner le nom de la nouvelle espèce soluble du fer formée (responsable de la coloration de la solution).

12 ) Déterminer le pH de la solution ( $S_3$ ).

13 ) Déterminer l'expression du potentiel standard  $E_6^0$  du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Calculer et commenter sa valeur.