

北京化工大学 2019 — — 2020 学年第2学期 《无机化学II》期末考试试卷

课程代码	C	H	M	1	1	2	0	0	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

班级 : _____ 姓名 : _____ 学号 : _____ 任课教师 : _____

题号	Exercice 1	Exercice 2	总分	阅卷教师
得分				

Les réponses doivent être rédigées sous forme de **phrases**, de façon **claire et concise**. Les réponses doivent être **justifiées**. Les résultats (expressions littérales ou numériques) doivent être soulignés en rouge. Aucun document n'est autorisé.

1 Traitement de la bauxite

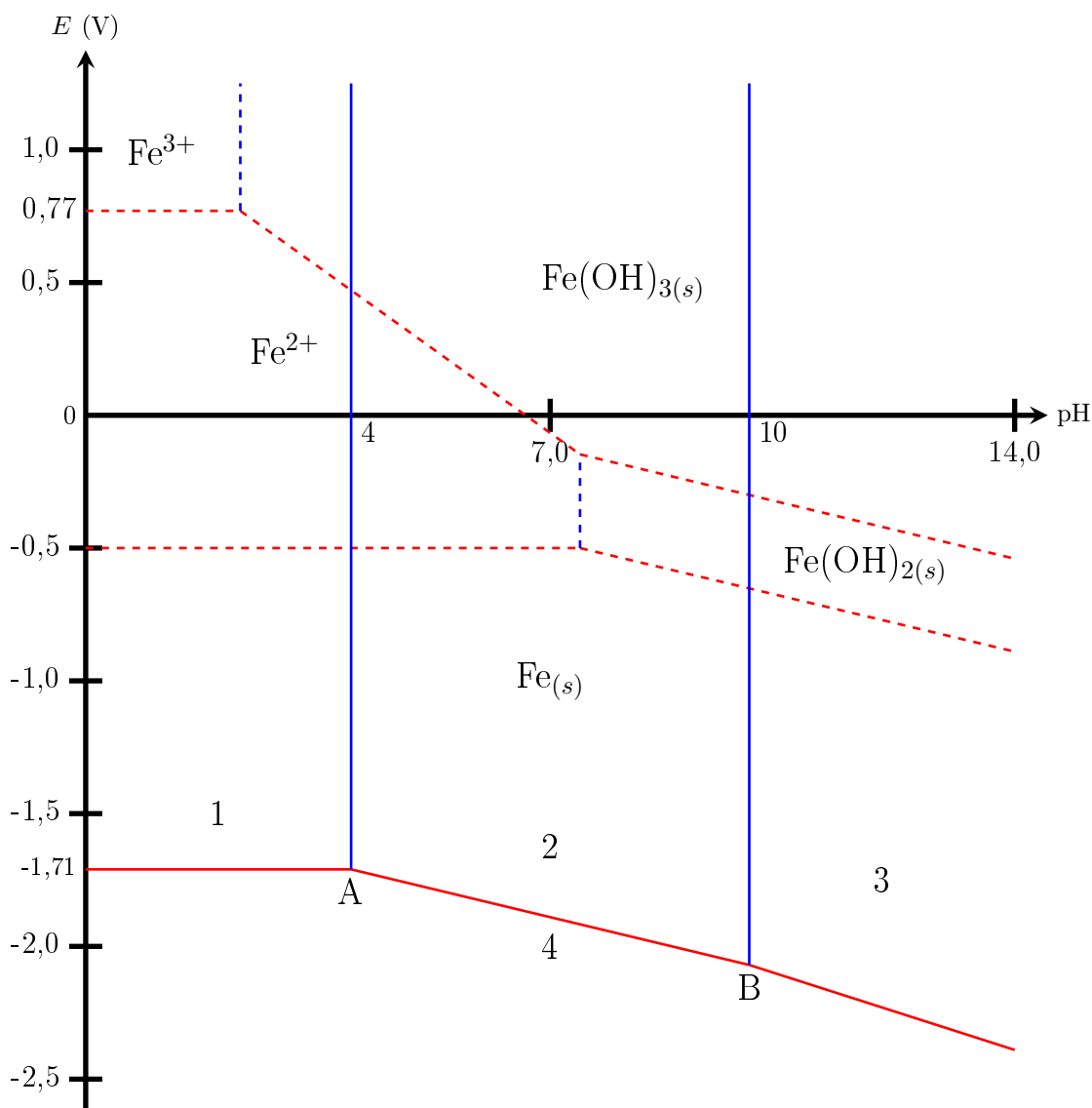
Lire le document suivant et répondre aux questions qui s'y rapportent.

Procédé BAYER d'extraction de l'alumine à partir de la bauxite.

La première étape de l'élaboration industrielle de l'aluminium consiste en l'extraction d'alumine (Al_2O_3) à partir de la bauxite naturelle, composée d'oxyde d'aluminium hydraté (40 - 60%) mélangé entre autres à de l'oxyde de fer(III) (10-20%). Ce procédé industriel, mis au point par Karl Joseph BAYER en 1887 et toujours exploité aujourd'hui, se détaille de la façon suivante. Après broyage, le minerai de bauxite est mis en suspension dans la soude concentrée, à chaud et sous pression. Après refroidissement, le mélange est filtré pour éliminer un résidu solide de couleur rouille. Le filtrat peut ensuite être acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré pour conduire à la formation d'un précipité blanc qui est alors récupéré par filtration. Ce solide est alors calciné (chauffé à plus de 1200°C) pour obtenir l'alumine. Industriellement, la précipitation du solide blanc est en fait provoquée par dilution du filtrat.

D'après l'*Actualité chimique* - mai 2013 (374).

La figure suivante représente la superposition des tracés des diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium (traits pleins) et fer (traits pointillés) en solution aqueuse pour une concentration totale atomique maximale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces chimiques envisagées pour l'élément aluminium sont $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{s})$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$? Les espèces chimiques envisagées pour l'élément fer sont $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, Fe^{3+} , Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{s})$. On s'intéresse dans un premier temps à l'étude du diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium.



- (5 points) **Donner la définition** d'une espèce amphotère acido-basique. **Montrer que** l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ correspond à cette définition en écrivant les équations des réactions correspondantes.
- (5 points) **Attribuer les espèces chimiques** à chacun des quatre domaines numérotés de 1 à 4. **Préciser dans chaque cas** si ce sont des domaines de prédominance ou d'existence.
- (5 points) **Déterminer la valeur** du produit de solubilité K_s de $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ à 25 °C grâce à la figure.
- (5 points) **Écrire l'équation** de la réaction de formation globale du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dont la constante d'équilibre $\beta(4) = 10^{34}$.
- (5 points) **Retrouver, par le calcul**, la valeur du pH limite entre les domaines numérotés 2 et 3.
- (15 points) **Donner la valeur** des pentes (coefficients directeurs) des trois frontières 1/4, 2/4 et 3/4.
Les questions suivantes se réfèrent aux document présentés au début de l'énoncé.
- (5 points) **Expliquer l'intérêt** de broyer le minerai avant de l'introduire dans la solution de soude. **Expliquer également** pourquoi industriellement l'attaque basique de la bauxite est réalisée à haute température.
- (5 points) **Préciser la nature chimique** du résidu solide de couleur rouille et les espèces chimiques contenues dans le filtrat correspondant.
- (5 points) **Indiquer** quels sont les rôles de cette étape de mise en suspension de la bauxite en milieu basique. À partir des diagrammes représentés, **donner la gamme de pH** dans laquelle il est nécessaire de se placer pour que cette étape soit efficace.
- (5 points) **Indiquer la nature chimique** du précipité blanc obtenu après diminution du pH du filtrat. **Expliquer** en quoi il est important de contrôler le pH lors de cette étape et **préciser la gamme de pH** dans laquelle il faut se situer à partir des données de la figure.

2 Titrage des ions cuivrique en solution

Principe du titrage : on se propose de titrer les ions cuivrique Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse à 298 K en les faisant réagir avec les ions iodure I^- d'une autre solution.

Données à 298 K :

- Produit de solubilité de l'iodure de cuivre (I) $\text{CuI}_{(s)}$: $K_s = 10^{-12}$
- $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$
- $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0,89 \text{ V}$
- $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$
- $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$
- Un mélange d'ions iodure et de diiode est légèrement jaune.
- L'empois d'amidon est une macromolécule à structure hélicoïdale dans laquelle vient se complexer le diiode. Le complexe ainsi formé a une couleur bleu intense.

2.1 Analyse théorique du dosage

1. (5 points) Une réaction entre les ions cuivrique Cu^{2+} et les ions iodure I^- **paraît-elle envisageable** en ne tenant compte que des réactions d'oxydoréduction, compte tenu des potentiels rédox standard ?
2. (5 points) En fait la réaction est compliquée par l'apparition du précipité d'iodure de cuivre (I) (iodure cuivreux) de formule $\text{CuI}_{(s)}$ par réaction entre l'ion cuivreux Cu^+ et l'ion iodure I^- . **Écrire la demi-équation rédox** mettant en jeu le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$.
3. (5 points) **Quelle réaction** se produit lorsqu'on mélange des ions cuivrique et des ions iodure en solution dans des conditions standard ? **Le coefficient stœchiométrique des ions cuivrique Cu^{2+} doit être égal à 1.**
4. (5 points) **Déterminer la constante d'équilibre** de cette réaction à 298 K et **en déduire** si celle-ci est utilisable pour un titrage des ions cuivrique.
5. (5 points) Pour réaliser le titrage, on se place en excès d'ions iodure et on dose le diiode I_2 formé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. **Écrire la réaction** entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction **peut-elle être** considérée comme totale ?

2.2 Réalisation pratique du dosage

À 20,0 mL d'une solution d'ions cuivrique de concentration inconnue, on ajoute 50,0 mL d'une solution d'ions iodure de concentration $2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce dernier dosage nécessite 18,0 mL de thiosulfate.

6. (5 points) **Déterminer la concentration** de la solution d'ions cuivrique.
7. (5 points) **Vérifier** que le système est bien en excès d'ions iodure.
8. (5 points) **Comment suivre le titrage** du diiode par le thiosulfate ?