

Chimie – La gare de Limoges

23 La gare de Limoges

Exploiter un graphique ; effectuer des calculs.

Suite à un incendie, la gare de Limoges s'est parée en 2000 d'un dôme en cuivre. Avec le temps, une couche de vert-de-gris s'est formée. Tant que l'oxydation se poursuit, la coloration du dôme évolue.

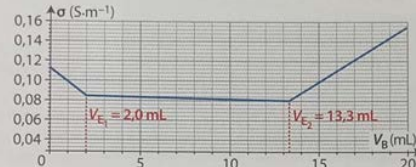
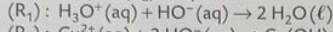


Le vert-de-gris de cuivre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, est le produit de la corrosion superficielle du cuivre. Il est de couleur vert-bleu et évite la corrosion du métal. Sa formation s'explique par la réaction d'équation :



Un échantillon du dôme de la gare de Limoges est traité de sorte que l'élément cuivre se trouve entièrement sous forme d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. La solution S obtenue ($V = 1,00 \text{ L}$) est composée d'ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et d'ions oxonium. Le titrage suivi par conductimétrie d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium telle que $[\text{HO}^-] = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ permet de tracer le graphe ci-dessous.

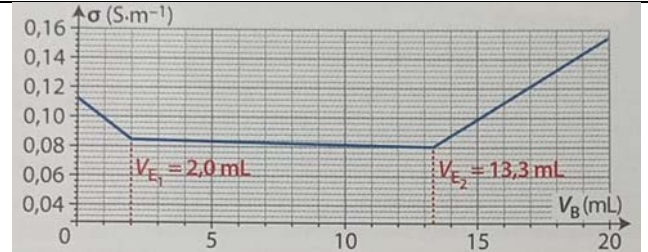
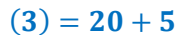
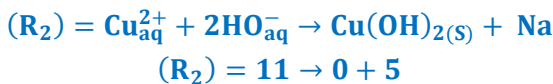
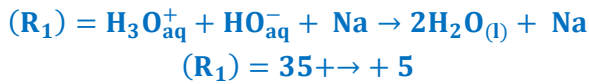
Durant ce titrage, ont lieu deux réactions totales et successives (R_1) puis (R_2) d'équations :



Données

- Caractéristiques échantillon : masse $m_0 = 7,22 \text{ g}$; surface $A = 1,00 \text{ cm}^2$; épaisseur $e = 8,0 \times 10^{-1} \text{ cm}$.
- Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(\text{Cu}) = 63,5$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{H}) = 1,0$.
- Conductivité molaire ionique ($\text{mS} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) à 25°C : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20$; $\lambda(\text{Cu}^{2+}) = 11$.
- Masse volumique du vert-de-gris estimée à $4,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1. Justifier qualitativement l'évolution des pentes de la courbe pour $V < V_{E1}$, $V_{E1} < V < V_{E2}$ et $V > V_{E2}$.



	$V < V_{E1}$	$V_{E1} < V < V_{E2}$	$V > V_{E2}$
	$(R_1) = \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{HO}_{\text{aq}}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$(R_2) = \text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 2\text{HO}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	
H_3O^+	Réactif titré $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue -35	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
HO^-	Réactif titrant $[\text{HO}^-] = 0$	Réactif titrant $[\text{HO}^-] = 0$	Réactif titrant $[\text{HO}^-]$ augmente
Na^+	Na^+ ne réagissent pas et augmente (espèce spectatrice) +5		
Cu^{2+}	$[\text{Cu}^{2+}]$ ne réagit pas et reste constante	Réactif titré $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue -11	$[\text{Cu}^{2+}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
	$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-]_f + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]_f + \lambda(\text{Cu}^{2+}) \cdot [\text{Cu}^{2+}]_f$		
	$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 > \lambda(\text{Na}^+) = 5$ donc σ diminue fortement	$\lambda(\text{Cu}^{2+}) = 11 > \lambda(\text{Na}^+) = 5$, donc σ diminue faiblement	HO^- et Na^+ augmentent donc σ augmenter.

2. Justifier que la quantité $n(\text{Cu}^{2+})$ d'ions cuivre (II) Cu^{2+} titrés, s'exprime par :

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C_B \times (V_{E2} - V_{E1})}{2}$$

Tableau d'avancement de la 2^{ème} réaction de titrage : $(R_2) = 1\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 2\text{HO}_{\text{aq}}^- \rightarrow 1\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

	$\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$	+ 2HO_{aq}^-	\rightarrow	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$
Etat initial	$n(\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+})_0$	0		0
Etat intermédiaire	$n(\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+})_0 - x_2$	$n(\text{HO}_{\text{aq}}^-) - 2x_2 = 0$		$n(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) + x_2$
Etat final	$n(\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+})_0 - x_{2\text{max}} = 0$	$n(\text{HO}_{\text{aq}}^-) - 2x_{2\text{max}} = 0$		$n(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) + x_{2\text{max}}$

$$x_{2\text{max}} = n(\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+})_0 = \frac{n(\text{HO}_{\text{aq}}^-)}{2} = \frac{C_B \times V_{\text{versé entre 1 et 2}}}{2} = \frac{C_B \times (V_{E2} - V_{E1})}{2}$$

3. Déterminer la quantité de matière et la masse d'élément cuivre présent dans l'échantillon.

$$n(\text{Cu})_0 = \frac{2,00 \times 10^{-1} \times (13,3 - 2,0) \times 10^{-3}}{2} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 1,13 \times 10^{-3} \times 63,5 = 7,18 \times 10^{-2} \text{ g} = 71,8 \text{ mg pour } 10 \text{ mL de solution}$$

$$n(\text{Cu})_{\text{échantillon}} = 1,13 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu})_{\text{échantillon}} = 7,18 \text{ g pour } 1000 \text{ mL soit } 1 \text{ L de solution}$$

4. a. Calculer la masse qu'aurait l'échantillon s'il n'était constitué que de cuivre.

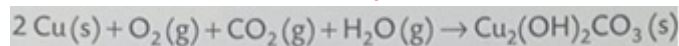
Le dôme initial était constitué uniquement de $\text{Cu}_{(s)}$. L'échantillon a une masse $m_{\text{ech}}(\text{VDG})$:

$$m_0(\text{VDG}) = 7,22 \text{ g et } m_0(\text{Cu}) = 7,18 \text{ g}$$

b. En déduire l'augmentation de masse Δm de l'échantillon lorsque le cuivre s'oxyde partiellement en vert-de-gris. Interpréter cette évolution.

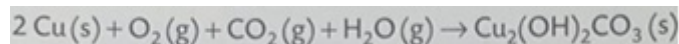
$$\Delta m = 7,22 - 7,18 = 0,04 \text{ g} > 0$$

Lorsque le Cu s'oxyde la $m(\text{Cu}) = \text{constante}$ mais O, H et C s'ajoutent :



Pour une mole de vert de gris formée, deux moles de OH^- et une mole de CO_3^{2-} s'ajoutent (+0,04 g).

5. Exprimer l'augmentation de masse Δm en fonction de la quantité n_{vdg} de vert-de-gris formé et des masses molaires des éléments oxygène, hydrogène et carbone.



$$\Delta m = n_{\text{vdg}} \times (2 \times M(\text{H}) + 5 \times M(\text{O}) + M(\text{C}))$$

6. En déduire la quantité n_{vdg} .

$$n_{\text{vdg}} = \frac{\Delta m}{2 \times M(\text{H}) + 5 \times M(\text{O}) + M(\text{C})} = \frac{0,04 \text{ g}}{2 \times 1,0 + 5 \times 16,0 + 12,0} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

7. Calculer l'épaisseur e' de la couche de vert-de-gris.

$$m_{\text{vdg}} = \rho_{\text{vdg}} \times V_{\text{vdg}} = n_{\text{vdg}} \times M_{\text{vdg}}$$

$$V_{\text{vdg}} = \frac{n_{\text{vdg}} \times M_{\text{vdg}}}{\rho_{\text{vdg}}} = A \times e'$$

$$e' = \frac{n_{\text{vdg}}}{A \times \rho_{\text{vdg}}} \times M_{\text{vdg}}$$

$$e' = \frac{n_{\text{vdg}}}{A \times \rho_{\text{vdg}}} \times (2 \times M(\text{Cu}) + 2 \times M(\text{H}) + 5 \times M(\text{O}) + M(\text{C}))$$

$$e' = \frac{4 \times 10^{-4}}{1,00 \times 4,0} \times (2 \times 63,5 + 2 \times 1,0 + 5 \times 16,0 + 12,0) = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

8. On estime que la corrosion du cuivre en vert-de-gris s'achève si 5 % de l'épaisseur du cuivre s'est oxydée. Conclure quant à l'évolution de la coloration du dôme.

$$5\% \times e = 5\% \times 8,0 \times 10^{-1} = 0,04 \text{ cm} > e' = 0,02 \text{ cm}$$

Donc l'oxydation du cuivre n'est donc pas terminée.

La coloration du dôme va encore évoluer.