



Année scolaire
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°6

Ce devoir comporte deux exercices indépendants. Ils sont constitués de larges extraits des sujets des Concours Communs Polytechniques 2009 (options MP, PSI et TSI).

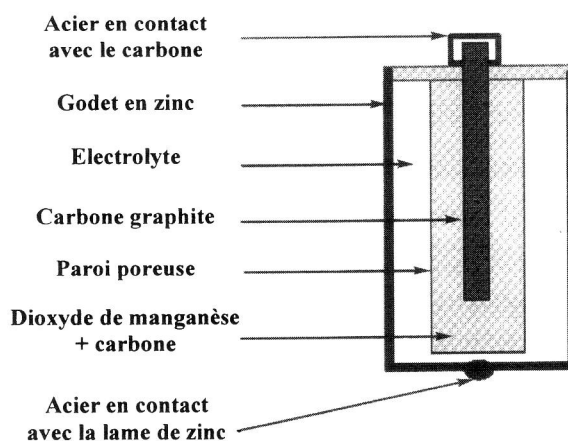
L'usage d'une calculatrice est autorisé.

Dans les deux exercices, la température est fixée à $T = 298 \text{ K}$, température pour laquelle on prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

Exercice I : La pile Leclanché

Le schéma de la pile Leclanché est donné sur la figure suivante. L'électrolyte est une solution saturée en chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)}, \text{Cl}^-_{(aq)}$).

Les couples mis en jeu sont les couples $\text{MnO}_2(s)/\text{MnOOH}(s)$ ($E_1^0 = +1,16 \text{ V}$) et $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}(s)$ ($E_2^0 = -0,89 \text{ V}$).



- 1) Donner la représentation schématique conventionnelle de la pile. On placera à droite l'électrode de graphite. On ne représentera pas les connecteurs en acier aux deux électrodes.
- 2) Écrire la demi-équation redox mise en jeu à chaque électrode.
- 3) Écrire la réaction de fonctionnement de cette pile, que l'on notera (RF).
- 4) On sait que le bouton de la pile est son pôle positif, et le dessous est le pôle négatif. En déduire, en justifiant, le sens d'évolution spontanée de (RF) si on fait débiter la pile dans un circuit extérieur.
Vérifier ce résultat en calculant la constante d'équilibre de (RF) (démonstration demandée).
- 5) Laquelle des électrodes est l'anode et laquelle est la cathode ? Justifier.
- 6) Quel est le rôle de l'électrolyte ?
- 7) Calculer la force électromotrice de cette pile dans les conditions standard, après avoir rappelé ce qu'on entend par conditions standard.
- 8) Ce type de pile peut se détériorer sans être utilisée. Par une utilisation judicieuse des potentiels standard, montrer que la réaction de réduction de l'eau est également envisageable. Écrire la demi-équation redox correspondante et préciser l'électrode où a lieu cette demi-réaction. Quel est alors le risque encouru si la pile est laissée trop longtemps dans un appareil sans être utilisée ?

Exercice II : Quelques aspects de la chimie des halogènes

Propriétés atomiques (*bien justifier les réponses !*)

La famille des halogènes constitue la 17^{ème} colonne de la classification périodique.

- 1) Indiquer le nombre d'électrons de valence des atomes d'halogènes.
- 2) Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental de l'atome de chlore, deuxième élément de la famille des halogènes.
- 3) Indiquer les valeurs possibles des quatre nombres quantiques qui caractérisent l'électron célibataire de l'atome de chlore.
- 4) Attribuer à chaque atome d'halogène (${}_{9}\text{F}$, ${}_{53}\text{I}$, Cl , ${}_{35}\text{Br}$) son électronégativité (échelle de Pauling) : 3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8.

Molécules chlorées et iodées

Plusieurs molécules contenant des halogènes sont utilisées pour la désinfection de l'eau. C'est le cas de l'acide hypochloreux (HOCl).

- 5) Écrire la représentation de Lewis de la molécule d'acide hypochloreux (O est l'atome central).
- 6) Déterminer la géométrie de la molécule HOCl le plus précisément possible par la méthode VSEPR et dessiner la molécule.
- 7) Montrer, en utilisant la notion de nombre d'oxydation, que le couple HOCl/ Cl^- est un couple d'oxydo-réduction. Indiquer l'oxydant et le réducteur. Écrire la demi-équation électronique de ce couple en solution aqueuse acide.

L'ion I_3^- présente une géométrie linéaire.

- 8) Écrire la structure de Lewis de I_3^- et expliquer avec la méthode VSEPR la géométrie linéaire de cet ion.
- 9) La réaction $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ est-elle une réaction d'oxydoréduction ?

Les solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène

Le fluorure d'hydrogène HF est une molécule très soluble dans les solvant polaires et dans l'eau en particulier.

- 10) Quelles forces intermoléculaires peut-on citer pour interpréter l'excellente solubilité de la molécule HF dans l'eau ?

Les applications du fluorure d'hydrogène sont très nombreuses : précurseur de la synthèse de nombreux composés dans l'industrie pharmaceutique et de la fabrication de divers polymères (PTFE notamment).

- 11) Écrire l'équilibre acide-base selon Brønsted de HF. La constante d'acidité associée à cet équilibre est notée $K_1 = 10^{-3,18}$.

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique contiennent aussi (comme les milieux fondus de type KF, 2HF) l'ion hydrogénofluorure HF_2^- qui résulte de l'équilibre suivant :



- 12) Exprimer la concentration molaire C_F en élément fluor de la solution aqueuse, en fonction des concentrations molaires $[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$ et $[\text{HF}_2^-]$.
- 13) Calculer le pH et la valeur de la concentration C_F lorsque $2[\text{F}^-] = [\text{HF}_2^-]$.

Les complexes $[\text{FeF}_x]^{n-}$

On supposera dans toute cette partie le pH assez élevé pour qu'on puisse négliger les espèces HF et HF_2^- .

L'ion fer (III) forme avec l'ion fluorure quatre complexes successifs $[\text{FeF}_x]^{n-}$ tels que $x = 1, 2, 3$ et 4 . Les constantes globales de formation β_x associées aux quatre complexes formés sont telles que :

$$\beta_1 = 10^{6,0}; \beta_2 = 10^{10,7}; \beta_3 = 10^{13,7}; \beta_4 = 10^{16,1}$$

- 14) Calculer les constantes successives de dissociation de ces complexes.
- 15) Tracer le diagramme de prédominance des complexes et de Fe^{3+} en fonction de $\text{pF} = -\log[\text{F}^-]$.
- 16) On considère une solution aqueuse constituée de sulfate de fer (III) et de fluorure de potassium. Déterminer les pourcentages approximatifs de répartition des différentes espèces du fer (III) lorsque la concentration d'équilibre de F^- vaut : $[\text{F}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 17) On considère une solution aqueuse de sulfate de fer (II) dans laquelle on fait barboter du difluor gazeux.
 - a) Quelles sont les précautions expérimentales à prendre ?
 - b) Peut-on envisager la formation d'un complexe de fer (III) de type $[\text{FeF}_x]^{n-}$? Expliquer toutes les étapes de votre raisonnement.

On donne :

$$E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V/ESH}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$$

- 18) On cherche à dissoudre $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de sulfate de fer (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dans $V_0 = 1,00 \text{ L}$ d'une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH} = 4,0$. Sachant que le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est de $K_s = 10^{-38}$, montrer qu'il est impossible d'obtenir une solution limpide.
- 19) En présence d'un excès d'ions fluorure ($C_{\text{F}^-} = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la dissolution précédente conduit à une solution limpide.
 - a) Interpréter le phénomène. Quel est le complexe qui se forme majoritairement ?
 - b) Calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces contenant le fer (III) en solution et vérifier que la solution est maintenant limpide.

FIN DE L'ÉNONCÉ