

PCSI-option PSI 2009/2010

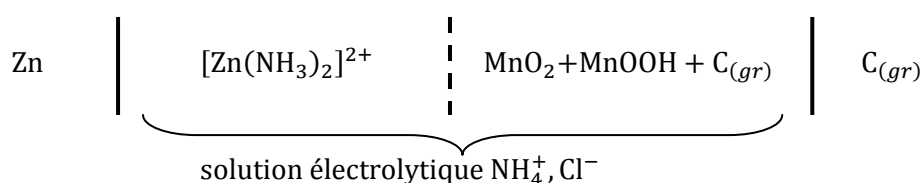
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

Exercice I : La pile Leclanché

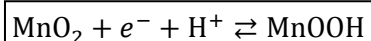
1) Le godet de la pile est constitué de zinc, qui est le métal de l'électrode de gauche. Ce godet est rempli d'une solution électrolytique, saturée en NH_4Cl , donc acide (NH_4^+ est un acide faible dans le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) et contenant également le zinc (II) dissous, sous forme de complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Une paroi poreuse (schématisée par une rangée de pointillés) sépare ce milieu du mélange des poudres MnO_2 et MnOOH (ce dernier apparaît quand la pile commence à débiter) et de carbone, ce mélange étant imbibé de solution électrolytique. Le morceau de graphite est le conducteur de l'électrode de droite.

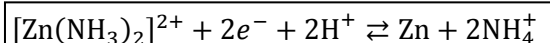
D'où le schéma :



2) Électrode de droite :



Électrode de gauche :

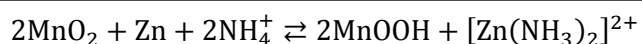


Remarque : On équilibre ainsi car l'ammoniac est très majoritairement sous sa forme acide, l'ion ammonium NH_4^+ , dans la solution aqueuse.

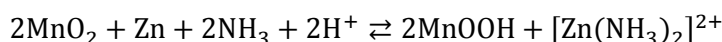
Cependant, on pouvait aussi admettre l'écriture : $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{NH}_3$ (*)

Pour trancher entre ces deux demi-équations, il faudrait que l'énoncé précise ce qu'il entend par état standard pour la valeur E_2^0 : est-ce $a_{\text{NH}_4^+} = 1$ ou bien $a_{\text{NH}_3} = 1$? En consultant une table de données chimiques, on constate qu'il s'agit de la deuxième hypothèse ! Il faudrait donc utiliser la demi-équation (*) pour appliquer la formule de Nernst avec cette valeur de E_2^0 .

3) Réaction de fonctionnement (RF) (écriture conventionnelle dans le sens de la réduction pour le couple de droite) :



Si on avait utilisé la demi-équation (*) pour le couple de gauche, l'équation serait :



4) L'électrode de gauche est le pôle négatif, ce qui signifie que si on ferme un circuit extérieur pour faire débiter la pile, les électrons vont être libérés au niveau du zinc. Le zinc se trouve donc oxydé en $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, ce qui montre que

la réaction (RF) évolue spontanément dans le sens direct (sens d'écriture).

Pour calculer la constante d'équilibre de (RF), on imagine un autre système que la pile dans lequel tous les réactifs de (RF) seraient présents et à l'équilibre, **ou bien** on imagine que la pile est usée, ce qui

revient à dire que (RF) a atteint son équilibre. *Attention : en fonctionnement normal, la f.é.m. de la pile est non nulle et (RF) est hors équilibre chimique : c'est l'évolution spontanée de (RF) qui permet à la pile de fonctionner !*

Lorsque (RF) est à l'équilibre, la formule de Nernst doit donner la même expression pour les deux couples, donc (en remplaçant l'activité de tous les solides par 1) :

$$E_1^0 + (0,06 \text{ V}) \log[\text{H}^+] = E_2^0 + \frac{0,06 \text{ V}}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}\right)$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{(0,06 \text{ V})}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{NH}_4^+]^2}\right)$$

L'expression sous le logarithme est la constante d'équilibre de (RF) : $\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{NH}_4^+]^2} = K$, donc :

$$K = 10^{\frac{2}{0,06 \text{ V}}(E_1^0 - E_2^0)} = 2 \cdot 10^{68} \gg 1$$

La réaction (RF) est donc bien très favorable dans le sens direct.

Si on avait utilisé (*) pour la demi-équation électronique du zinc, l'expression de Nernst pour ce couple serait $E_2^0 + \frac{0,06 \text{ V}}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{NH}_3]^2}\right)$, la RF serait telle que $K = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{NH}_3]^2 [\text{H}^+]^2}$, et on trouverait la même valeur de K que ci-dessus.

5) L'anode est le siège d'une oxydation. Comme on l'a montré précédemment, il s'agit donc de l'électrode de zinc.

La cathode est le siège d'une réduction : c'est l'électrode de graphite.

6) Le rôle principal de l'électrolyte est de **conduire le courant électrique** (les porteurs de charge étant les ions dissous).

7) Les conditions standard sont des conditions hypothétiques, qui imposent que tous les corps condensés sont purs et d'activité 1, que tous les solutés sont de concentration unitaire $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'activité 1, que la pression est fixée à $P^0 = 1 \text{ bar}$.

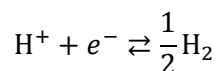
Attention, la température n'est pas fixée dans l'état standard. Elle vaut 25°C ici (298 K) car cela est précisé au début de l'énoncé.

Dans ces conditions, par définition, chaque électrode est au potentiel standard du couple, donc :

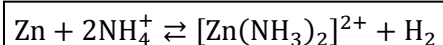
$$E_{\text{pile}}^0 = E_{\text{D}}^0 - E_{\text{G}}^0 = E_1^0 - E_2^0 = +2,05 \text{ V}$$

On sait qu'une pile Leclanché a une f.é.m. voisine de 1,5 V. Elle n'est donc pas dans son état standard, ce qui n'est pas surprenant car les concentrations ne valent pas du tout $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la solution électrolytique n'est pas idéale.

8) La réduction de l'eau met en jeu le couple H^+ / H_2 , dont on connaît le potentiel standard $E_3^0 = 0,00 \text{ V}$ car il s'agit du couple servant de référence aux échelles de potentiels standard. La demi-équation électronique est :



On constate que $E_3^0 > E_2^0$, ce qui signifie que l'eau (ou plutôt les ions H^+ qu'elle contient notablement ici) est un meilleur oxydant que $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. On peut donc envisager une **oxydation directe du godet en zinc par l'électrolyte**, selon :



Les ions H^+ n'apparaissent pas car il se sont simplifiés quand on a additionné la demi-équation du couple de gauche avec la demi-équation de réduction de l'eau. Cependant, ils sont fournis par l'acide NH_4^+ .

Cette réaction a un double effet : attaquer le godet de zinc et dégager du dihydrogène dans la pile, qui

peut la déformer par gonflement. Ces deux phénomènes peuvent provoquer la rupture du godet en zinc et la fuite de l'électrolyte acide.

Exercice II : Quelques aspects de la chimie des halogènes

Propriétés atomiques

1) La configuration électronique de valence d'un élément de la couche 17 et de la période n est ns^2np^5 . Un atome d'halogène a donc

7 électrons de valence

2) Le bloc p n'apparaît qu'à partir de la 2^{ème} période. Le chlore est donc l'halogène de la période 3. On applique alors la règle de Klechkowski pour trouver la configuration du chlore, sachant qu'elle se termine par $3p^5$:

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

3) L'électron célibataire est nécessairement dans une orbitale atomique $3p$ car toutes les autres sous-couches sont complètes.

Une orbitale $3p$ est caractérisée par les nombres quantiques :

nombre quantique principal : $n = 3$

nombre quantique azimutal : $\ell = 1$ (par définition d'une OA p)

nombre quantique magnétique : $m_\ell = -1, 0$ ou $+1$ (car $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ par sauts entiers)

De plus, un électron peut posséder un spin $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

$n = 3 ; \ell = 1 ; m_\ell = -1 \text{ ou } 0 \text{ ou } +1 ; m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$

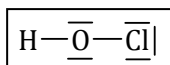
4) D'après la configuration électronique du chlore neutre, on en déduit qu'il a 17 électrons donc un numéro atomique $Z = 17$. Par conséquent, de haut en bas dans la colonne des halogènes, on trouve F, puis Cl, puis Br puis I (ordre croissant de Z).

De plus, on sait que l'électronégativité décroît quand on descend dans une colonne du tableau périodique. On attribue donc les électronégativités :

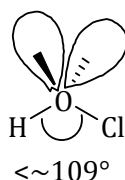
F : 4,0 ; Cl : 3,0 ; Br : 2,8 ; I : 2,5

Molécules chlorées et iodées

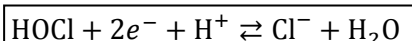
5) Acide hypochloreux :



6) Le type VSEPR est AX_2E_2 , la géométrie dérive donc du tétraèdre (angles de 109°), avec deux doublets non liants : HOCl est une **molécule coudée**. L'angle $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$ est légèrement inférieur à 109° car les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants.

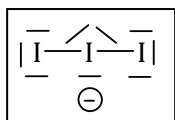


7) Dans HOCl, le chlore est au nombre d'oxydation $+I$, alors qu'il est $-I$ dans Cl^- . Le couple HOCl/Cl^- est donc un couple d'oxydo-réduction de l'élément chlore, où HOCl est l'oxydant (n.o. le plus élevé) et Cl^- le réducteur.



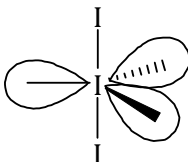
8) La structure de Lewis avec le minimum de charges formelles et compatible avec une géométrie

linéaire est :



En effet, le type VSEPR est $\mathbf{AX_2E_3}$. La géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire, où trois sommets sont occupés par des doublets non liants.

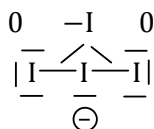
La disposition la plus favorable est celle qui place les doublets non liants, les plus répulsifs, dans le plan équatorial, afin d'éviter que deux doublets non liants ne se trouvent à 90° l'un de l'autre :



On obtient bien une géométrie linéaire pour les trois atomes d'iode.

9) I_2 est constitué de deux atomes d'iode de n.o. 0, et I^- d'un atome de n.o. -1.

Il en est de même pour I_3^- :



Par conséquent, la réaction $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ est uniquement un équilibre d'association, et non pas une réaction d'oxydoréduction.

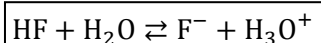
Les solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène

10) HF et H_2O ont toutes deux des moments dipolaires élevés. Elles s'attirent donc par des forces de **van der Waals**, notamment de type **Keesom** (dipôle permanent/dipôle permanent).

Mais la force intermoléculaire la plus importante à signaler est la **liaison hydrogène** car HF et l'eau possèdent toutes deux un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif. On peut donc observer des liaisons hydrogène de deux types :



11) La réaction ayant pour constante d'équilibre la constante d'acidité est :



12) La concentration totale en élément fluor est :

$$\boxed{C_F = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-]}$$

13) Le problème concerne une solution aqueuse où on apporte HF à la concentration C_F , et dans lequel les deux équilibres : $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$ et $F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^-$ s'établissent simultanément.

Les relations suivantes sont donc valables simultanément :

$$K_1 = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[HF_2^-]}{[F^-][HF]} \quad (2)$$

$$C_F = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-] \quad (3)$$

L'énoncé demande de s'intéresser au cas particulier où C_F a été choisie de telle sorte qu'à l'équilibre,

on ait :

$$2[\text{F}^-] = [\text{HF}_2^-] \quad (4)$$

Il manque encore une équation pour résoudre le système. Il faut pour cela poser le bilan de matière des deux équations successivement ($[\text{H}_3\text{O}^+] = x$; $[\text{F}^-] = x - y$; $[\text{HF}_2^-] = y$), ou tout simplement écrire l'électroneutralité de la solution (concentration égale en charges + et -), pour obtenir :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] \quad (5)$$

On trouve alors les différentes concentrations demandées :

En introduisant (4) dans (2) on obtient :

$$[\text{HF}] = \frac{2}{K_2} = \mathbf{0,428 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

(4) et (5) donnent : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3[\text{F}^-]$, que l'on injecte dans (1) :

$$[\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_1[\text{HF}]}{3}} = \sqrt{\frac{2K_1}{3K_2}} = \mathbf{9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

... et donc d'après (4) :

$$[\text{HF}_2^-] = 2[\text{F}^-] = 2 \sqrt{\frac{2K_1}{3K_2}} = \mathbf{0,0194 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

On trouve alors les résultats demandés :

D'après (5) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] = 0,0291 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5(4)}$$

D'après (3) :

$$\boxed{C_F = 0,477 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

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

14) Les constantes de dissociation successives sont les inverses des constantes de formation successives.

$$K_{f1} = \beta_1 \Rightarrow K_{d1} = \frac{1}{\beta_1} = \boxed{10^{-6,0}}$$

$$\beta_2 = K_{f1}K_{f2} = \beta_1K_{f2} \Rightarrow K_{d2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} = \boxed{10^{-4,7}}$$

$$\beta_3 = K_{f1}K_{f2}K_{f3} = \beta_2K_{f3} \Rightarrow K_{d3} = \frac{\beta_2}{\beta_3} = \boxed{10^{-3,0}}$$

$$\beta_4 = K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4} = \beta_3K_{f4} \Rightarrow K_{d4} = \frac{\beta_3}{\beta_4} = \boxed{10^{-2,4}}$$

15) Diagramme de prédominance (rappel : frontières à $\text{pF} = \text{p}K_{di}$) :

2,4	3,0	4,7	6,0	pF
[FeF ₄] ⁻	[FeF ₃]	[FeF ₂] ⁺	[FeF] ²⁺	Fe ³⁺

16) On calcule tout d'abord pF à l'équilibre : $\text{pF} = -\log[\text{F}^-] = 3,0$.

D'après le diagramme de prédominance, on se situe donc exactement à la frontière entre $[\text{FeF}_3]$ et $[\text{FeF}_2]^+$, donc ces deux espèces sont en concentration égale.

On se situe seulement à 0,6 unités de la frontière de $[\text{FeF}_4]^-$, donc cette espèce n'est pas négligeable.

En revanche, on peut supposer que $[\text{FeF}]^{2+}$ et Fe^{3+} sont en concentrations négligeables car on est loin de leur domaine de prédominance.

La répartition entre espèces majoritaires s'exprime donc :

$$C_{tot} \approx [\text{FeF}_4]^- + [\text{FeF}_3] + [\text{FeF}_2]^+ = [\text{FeF}_4]^- + 2[\text{FeF}_3]$$

Finalement :

$$\%[\text{FeF}_4]^- = \frac{[\text{FeF}_4]^-}{C_{tot}} \times 100 = \frac{100}{1 + \frac{2[\text{FeF}_3]}{[\text{FeF}_4]^-}} = \frac{100}{1 + \frac{2K_{d4}}{[\text{F}^-]}} = \boxed{11\%}$$

On trouve alors rapidement :

$$\%[\text{FeF}_3] = \%[\text{FeF}_2]^+ = \frac{100 - 11}{2} = \boxed{44\%}$$

Les pourcentages de répartition des espèces minoritaires s'obtiennent à partir de K_{d2} et K_{d1} :

$$\%[\text{FeF}]^{2+} = \%[\text{FeF}_2]^+ \times \frac{K_{d2}}{[\text{F}^-]} = \boxed{0,9\%}$$

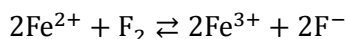
$$\%[\text{Fe}^{3+}] = \%[\text{FeF}]^{2+} \times \frac{K_{d1}}{[\text{F}^-]} = \boxed{0,0009\%}$$

Ces pourcentages sont inférieurs à 1%. On avait bien raison de négliger ces espèces.

17) Le gaz difluor est un oxydant extrêmement puissant, comme le révèle la valeur très élevée de $E^0(\text{F}_2/\text{F}^-)$. C'est le corps simple le plus oxydant du tableau périodique, ce qui correspond au fait que le fluor est l'élément le plus électronégatif.

a) Le difluor est hautement toxique, suffocant, et extrêmement réactif. Il oxyde l'eau et même le verre. Il faut donc le manipuler dans des conditions de sécurité extrêmes (il faut des récipients en téflon ou en platine, seuls matériaux à ne pas être attaqués, et bien sûr travailler sous une hotte ventilée efficace !)

b) Une solution de sulfate de fer (II) contient les ions Fe^{2+} . D'après les E^0 fournis, on voit que F_2 est un bien meilleur oxydant que Fe^{3+} (on s'en serait douté vu ce qu'on a dit précédemment !). La réaction :



... est donc très favorable thermodynamiquement. Cette réaction produit donc des ions Fe^{3+} et F^- , qui peuvent alors former ensemble les complexes de type $[\text{FeF}_x]^{n-}$.

En fait, le difluor peut oxyder l'eau dès qu'on le fait barboter dans la solution, ce qui produit O_2 , mais dans ce cas c'est O_2 qui oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} , ce qui revient donc au même.

18) La concentration apportée en ions Fe^{3+} est (attention à la stœchiométrie de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$!) :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{2n_0}{V_0} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mais on dissout ce sel dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 4,0$, qui contient une concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et donc $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Si on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, on trouve :

$$Q = C_{\text{Fe}^{3+}} \times [\text{HO}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-30}$$

Comme $Q > K_s$, on en déduit que la solution est saturée.
Il doit se produire une précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La solution n'est pas limpide.

19) La concentration apportée en ions fluorure est telle que $\text{pF} = -\log C_{\text{F}^-} = 0,3$.

a) On constate que $C_{\text{F}^-} \gg C_{\text{Fe}^{3+}}$ (ions fluorure en large excès). Il y aura donc complexation quasi-

totale des ions ferriques Fe^{3+} par les ions fluorure, ce qui fera baisser la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ bien en-dessous du seuil de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

L'excès d'ions F^- étant très grand, la concentration en ions F^- variera peu à l'équilibre, même si tout le fer se complexe. On devrait donc rester proche de $\text{pF} = 0,3$ à l'équilibre. Le complexe qui se forme majoritairement est donc, d'après le diagramme de prédominance : $[\text{FeF}_4]^-$.

b) On écrit la réaction de complexation. Comme celle-ci est très avancée, on la considère comme totale pour obtenir la concentration des espèces majoritaires :

	Fe^{3+}	+	4F^-	\rightleftharpoons	$[\text{FeF}_4]^-$	
apporté	0,020		0,50		0	
bilan réaction totale	0		0,42		0,020	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

On trouve $\text{pF} = 0,38$, qui est bien largement dans le domaine de prédominance de $[\text{FeF}_4]^-$. Le système est donc très proche de l'équilibre et on peut supposer que les concentrations des espèces majoritaires sont maintenant connues :

$$[\text{FeF}_4]^- = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = 0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule alors les concentrations des espèces minoritaires :

$$[\text{FeF}_3] = \frac{K_{d4}[\text{FeF}_4]^-}{[\text{F}^-]} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{FeF}_2]^+ = \frac{K_{d3}[\text{FeF}_3]}{[\text{F}^-]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{FeF}]^{2+} = \frac{K_{d2}[\text{FeF}_2]^+}{[\text{F}^-]} = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{d1}[\text{FeF}]^{2+}}{[\text{F}^-]} = 5,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces concentrations sont bien toutes négligeables devant celles des espèces majoritaires, le résultat est valide.

On constate bien que la concentration en ions Fe^{3+} est devenue infime. On vérifie que la solution n'est plus saturée en calculant de nouveau Q pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$Q = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 5,1 \cdot 10^{-47}$$

$$Q < K_s : \text{la solution est maintenant limpide.}$$