



Année scolaire  
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7  
option PSI

# Devoir surveillé de chimie n°7

Ce devoir est constitué de quatre exercices indépendants.

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

On rappelle la valeur du nombre d'Avogadro :  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et de la constante de Nernst :  
 $e^0 = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 298 K (température fixée dans tous les exercices).

## Exercice I : Le titane

- 1) Écrire la structure électronique du titane.
- 2) Donner les coordonnées du titane dans le tableau périodique des éléments, en justifiant la réponse.
- 3) Compte tenu de la valeur de la masse atomique de l'élément titane, quel est le nombre de neutrons de son isotope, très probablement majoritaire dans la nature ? Justifier.

À température ordinaire, le titane métallique cristallise, comme de nombreux métaux, dans le système hexagonal.

- 4) Dessiner la maille élémentaire correspondant à un empilement strictement compact de sphères de type ABA. Calculer la compacité **théorique** d'un tel empilement, en détaillant la méthode de calcul.
- 5) Calculer la compacité **réelle** du titane en utilisant le rayon  $R_{\text{Ti}}$  et les paramètres de maille fournis dans les données et discuter de l'appellation de « pseudo-compacte » généralement utilisée pour cette variété allotropique de titane.

### Données concernant le titane :

Numéro atomique :  $Z = 22$

Masse molaire atomique :  $M = 47,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rayon atomique :  $R_{\text{Ti}} = 144,8 \text{ pm}$

Paramètres de maille du réseau hexagonal :  $a = 295,0 \text{ pm}$  ;  $c = 468,6 \text{ pm}$

## Exercice II : Cuivre et dérivés

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.

- 1) Représenter la maille élémentaire. Préciser le nombre d'atomes par maille.
- 2) À partir de la donnée de la masse volumique ( $\rho_{\text{Cu}} = 8960 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), déterminer (en picomètres) la valeur du paramètre de maille  $a$ , puis le rayon métallique du cuivre  $R_{\text{Cu}}$ , en adoptant le modèle de sphères dures indéformables.
- 3) Repérer puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure ; établir l'expression du rayon maximal  $R_{\text{M}}$  d'un atome étranger pouvant occuper un tel site en fonction de  $R_{\text{Cu}}$ , puis effectuer l'application numérique.

Le bronze est un alliage dans lequel de l'étain est incorporé au cuivre ; parmi les compositions classiques, prenons l'alliage 95% Cu et 5% Sn (pourcentages massiques).

- 4) S'agit-il d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse.
- 5) Évaluer les pourcentages atomiques en Cu et Sn.

L'oxyde cuivreux (cuprite) possède une maille cristallographique cubique, d'arête  $a'$  ; les figures **a** et **b** ci-dessous représentent cette maille en perspective cavalière (**a**) et en projection orthogonale (**b**) où figurent les cotes des différents atomes.

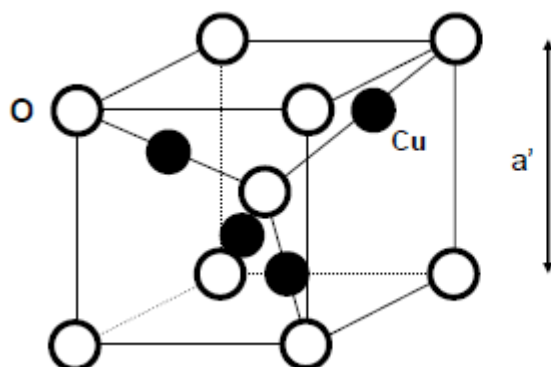


Figure a

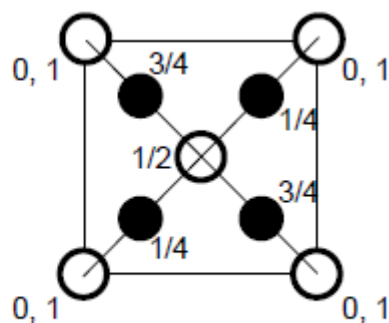


Figure b

- 6) Déterminer la formule brute de la cuprite.
- 7) Dans le cadre d'une description ionique de la liaison chimique, quelles sont ici les charges des ions de l'oxygène et du cuivre ?
- 8) Représenter une autre maille élémentaire cubique d'arête  $a'$  pour la cuprite, telle que l'origine de la maille soit située sur un ion du cuivre.
- 9) Exprimer puis calculer la masse volumique  $\rho'$  de la cuprite, sachant que  $a' = 427$  pm.
- 10) Calculer le rayon  $R'_{\text{Cu}}$  du cuivre dans cet oxyde, sachant que le rayon de l'oxygène est évalué à 110 pm.
- 11) Les tables fournissent usuellement pour les ions du cuivre et de l'oxygène déterminés à la question 7 des rayons respectifs de 96 et 140 pm. Que peut-on en déduire sur la nature de la liaison chimique dans la cuprite ?

En réalité, la cuprite est un matériau non-stœchiométrique, c'est-à-dire que la formule brute est  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$ , certaines positions du cuivre dans la maille étudiée précédemment étant vacantes.

- 12) Déterminer  $x$  sachant que la masse volumique associée vaut  $\rho'_x = 5910 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- 13) Comment cette formule peut-elle être compatible avec la neutralité électrique du composé ?

**Données :**

Masses molaire atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : O : 16,0 ; Cu : 63,5 ; Sn : 118,7  
 Rayon métallique de l'étain :  $R_{\text{Sn}} = 151$  pm

### Exercice III : Le mercure et ses ions

On donne les potentiels standard suivants :

$$E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = E_1^0 = 0,91 \text{ V} \text{ et } E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = E_2^0 = 0,79 \text{ V}$$

Hg désigne le mercure métallique (corps pur liquide) et  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}$  sont les ions respectivement mercurique et mercurieux, tous deux dissous en solution aqueuse.

Le pH est fixé à 0,0 dans cet exercice.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance, ou d'existence, du mercure et de ses ions en solution aqueuse. La nature de chaque frontière (existence ou prédominance) sera clairement précisée, et le calcul du potentiel de chaque frontière sera explicité.

Le digramme sera tracé avec les conditions suivantes :

- concentration de tracé (concentration atomique totale maximale en élément mercure en solution) :  $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- convention de frontière de prédominance : égalité des concentrations atomiques.

- 2) Que se passe-t-il lorsqu'on met en présence du mercure et une solution aqueuse d'ions mercuriques  $\text{Hg}^{2+}$  ? Écrire l'équation chimique de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
- 3) Quelle est la composition finale de la solution obtenue lorsqu'on surmonte un excès de mercure par un volume  $V = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'ions mercuriques  $\text{Hg}^{2+}$  de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ?
- 4) Déterminer la quantité minimale, en moles, de mercure métallique pour que le résultat précédent soit valide. Qu'observerait-on si la quantité de mercure était inférieure ?

### **Exercice IV : Espèces de l'iode en fonction du pH**

On donne les potentiels standard des couples suivants en solution aqueuse :

$$E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = E_1^0 = 1,19 \text{ V} \text{ et } E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = E_2^0 = 0,62 \text{ V}$$

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation de l'iode dans les trois espèces apparaissant dans les couples précédents.
- 2) Calculer le potentiel standard, noté  $E_3^0$ , du couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ .
- 3) Tracer un diagramme de prédominance pour les espèces de l'iode à  $\text{pH} = 0,0$ . Les frontières seront définies, pour simplifier, telles que les concentrations des espèces de part et d'autre de la frontière sont toutes deux égales à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- 4) Tracer un diagramme de prédominance pour les espèces de l'iode à  $\text{pH} = 10,0$ . Les frontières seront définies, pour simplifier, telles que les concentrations des espèces de part et d'autre de la frontière sont toutes deux égales à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On dispose d'un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution de  $\text{pH} = 10,0$  en apportant  $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'iodate de sodium  $\text{NaIO}_3$  et  $n_2 = 0,020 \text{ mol}$  d'iodure de potassium  $\text{KI}$ .

- 5) On acidifie la solution. Que va-t-il se passer ?
- 6) Quelle concentration maximale en diiode peut-on ainsi obtenir, si on considère que cette acidification se fait sans variation notable du volume de la solution ?
- 7) On souhaite obtenir 90% de cette concentration maximale. Déterminer jusqu'à quel  $\text{pH}$  il faut acidifier la solution pour réaliser cet objectif.

**FIN DE L'ÉNONCÉ**