



Année scolaire  
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7  
option PSI

# Devoir surveillé de chimie n°9

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

## Exercice I : Étude de la blende

Le minerai de zinc le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). Le mot blende, désormais abandonné dans la littérature minéralogique, provient du mot allemand *blenden* : « éblouir, tromper ». Ce sulfure – le plus répandu dans la lithosphère – cristallise dans le système cubique. On rappelle que, dans cette structure, les atomes de soufre occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées, et les atomes de zinc sont situés dans un interstice tétraédrique sur deux de ce réseau. On notera  $a$  le paramètre de maille.

- 1) Écrire la configuration électronique du soufre et du zinc dans leur état fondamental. Localiser ces éléments dans le tableau périodique en justifiant.
- 2) Rappeler comment évolue l'électronégativité dans une ligne et dans une colonne du tableau périodique. En déduire lequel du soufre ou du zinc est le plus électronégatif.
- 3) Si on adopte une description ionique de ZnS, quels ions du zinc et du soufre sont présents dans la blende ? Justifier.
- 4) Représenter, sur trois schémas distincts, les centres des ions effectivement présents, en se limitant à une seule maille du réseau :
  - sur un plan correspondant à une face du cube ;
  - sur un plan parallèle à une face du cube et passant par le milieu du cube ;
  - sur un plan contenant deux arêtes parallèles et n'appartenant pas à une même face du cube.
- 5) Calculer le nombre de motifs de la maille conventionnelle ainsi que la coordinence cation-anion.
- 6) Sachant que la densité de la blende est de 4,1, calculer une valeur du paramètre de maille  $a$ .
- 7) Calculer, à l'aide des rayons ioniques puis covalents de Zn et de S, deux valeurs du paramètre de maille  $a$ . Comparer ces deux valeurs à celle précédemment calculée. Que dire du caractère de la liaison ZnS de la blende ? Interpréter.

**Données :** Nombre d'Avogadro :  $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

	soufre	zinc
numéro atomique	16	30
masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	32,0	65,0
rayon ionique en pm	180	70
rayon covalent en pm	102	125

## Exercice II : Utilisation de l'ion permanganate $\text{MnO}_4^-$ pour l'étude d'un alliage ferro-manganèse

Environ 75 % du manganèse industriel est utilisé sous forme d'alliages. Le ferro-manganèse carburé, alliage de manganèse, de fer et de carbone, est particulièrement utilisé car il possède une résistance mécanique élevée.

On se propose ici de déterminer le pourcentage massique en fer et en manganèse d'un alliage. Une masse d'alliage  $m_{alliage} = 1,647$  g est dissoute dans de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). La solution obtenue est transvasée de façon quantitative dans une fiole jaugée de 500 mL puis complétée par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est appelée solution (S).

On donne les masses molaires du fer et du manganèse :  $M(\text{Fe}) = 56,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Mn}) = 55,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

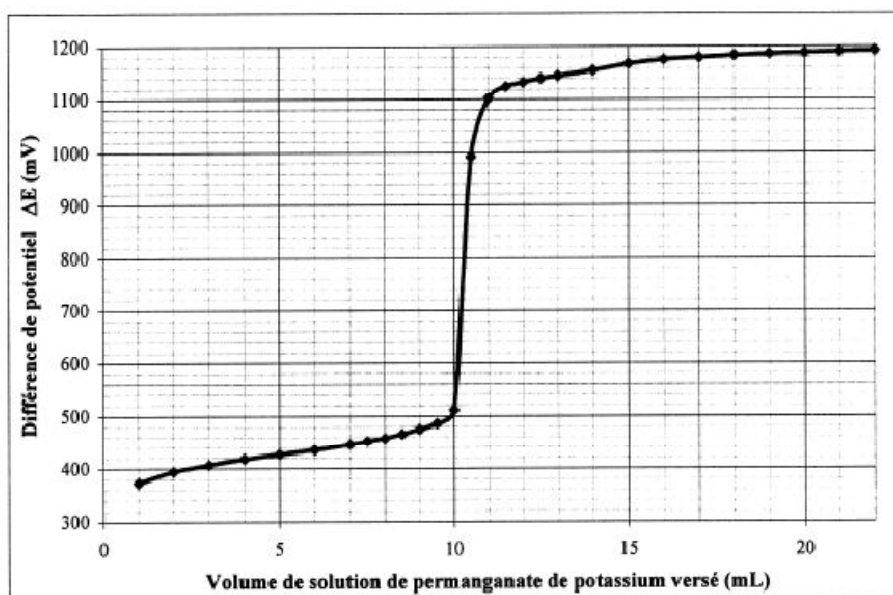
### A) Détermination de la teneur en fer

La solution (S) contient l'élément fer au degré d'oxydation +III. Un volume de solution (S), noté  $V_S = 20,0$  mL, est prélevé. Une méthode, non décrite ici, permet de réduire quantitativement le fer au degré d'oxydation +II, sous forme d'ions  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ .

Le dosage des ions  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  est réalisé, en milieu acide, avec une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}_{(aq)}^+$ ,  $\text{MnO}_{4(aq)}^-$ ) de concentration  $C_{\text{MnO}_{4(aq)}^-} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il est suivi par potentiométrie.

Dans ces conditions opératoires, les couples redox mis en jeu sont les couples  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{MnO}_{4(aq)}^-/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ .

La courbe ci-dessous représente la différence de potentiel mesurée  $\Delta E$  (en mV) en fonction du volume  $V$  (en mL) de solution de permanganate ajouté :



Dosage potentiométrique des ions  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  par les ions  $\text{MnO}_{4(aq)}^-$

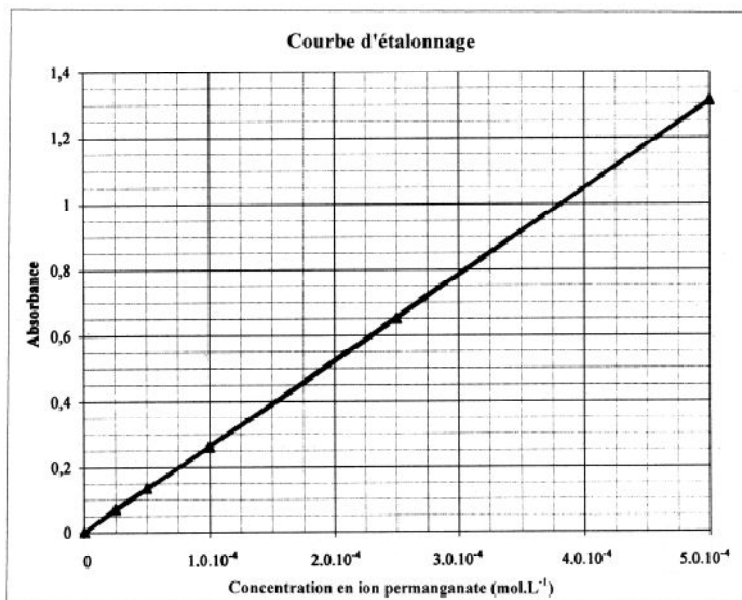
- 8) Quelles sont les électrodes utilisées pour ce dosage potentiométrique ?
- 9) Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 10) À l'aide de la courbe, déterminer le volume équivalent en précisant la méthode utilisée.
- 11) En utilisant la courbe de dosage, déterminer, dans les conditions du dosage, le potentiel standard du couple  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $E^0(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+})$ . On précise que la différence de potentiel mesurée  $\Delta E$  est  $\Delta E = E_{mes} - E_{ref}$ . Le potentiel de l'électrode de référence utilisée a pour valeur  $E_{ref} = 0,245$  V.
- 12) Déterminer la concentration en ion  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  pour la solution (S) ainsi que le pourcentage massique en fer de l'alliage analysé. La démarche utilisée devra être justifiée.

### B) Détermination de la teneur en manganèse

Les alliages de type ferro-manganèse contiennent également du manganèse. On se propose de déterminer la teneur en manganèse grâce à un dosage par spectrophotométrie. L'ion permanganate  $\text{MnO}_{4(aq)}^-$  est une espèce qui absorbe fortement pour une longueur d'onde  $\lambda = 526$  nm.

Après dissolution de l'alliage dans une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), le manganèse se trouve au degré d'oxydation +II sous forme d'ions  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ . Un réactif, non précisé ici, permet d'oxyder quantitativement les ions  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$  en ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ . On dilue alors la solution par 20. La solution ainsi obtenue est appelée solution (S').

Avant de doser la solution (S'), on trace une droite d'étalonnage à l'aide de solutions dont la concentration en ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$  est connue. On obtient le graphe suivant :



**Courbe d'étalonnage d'une solution de permanganate de potassium par spectrophotométrie**

L'absorbance de la solution (S'), mesurée dans les mêmes conditions, est  $A(S') = 0,94$ .

- 13) Expliquer le mode opératoire (matériel et conditions opératoires) pour réaliser la dilution d'une solution par 20. Le volume final de la solution préparée est égal à 200 mL.
- 14) Pour quelle raison, selon vous, a-t-on dilué la solution 20 fois avant l'analyse ?
- 15) Quelle loi est vérifiée par le fait que les points de la droite d'étalonnage sont alignés ? Définir et déterminer le coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate à  $\lambda = 526 \text{ nm}$  sachant que la cuve de mesure a une longueur optique de  $\ell = 1,0 \text{ cm}$ .
- 16) Déterminer la concentration en ions permanganate pour la solution (S'). En déduire la concentration de la solution (S).
- 17) Déterminer alors le pourcentage massique en manganèse pour l'alliage analysé.

### Exercice III : La fluorine

Le fluor est le plus électronégatif des éléments ; il se trouve à l'état naturel au degré d'oxydation -I. Le difluorure de calcium (ou fluorine), principale source de fluor, cristallise dans une structure dite de type fluorine où les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  décrivent une structure cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle les ions fluorure occupent les sites tétraédriques.

- 18) Montrer que les ions fluorure doivent occuper tous les sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées.

#### Détermination de l'énergie réticulaire de $\text{CaF}_2$

L'énergie réticulaire du difluorure de calcium notée  $\Delta_{\text{rét}}U^0(\text{CaF}_2)$  est l'énergie interne standard à 0 K de la réaction :  $\text{CaF}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{g})}^{2+} + 2\text{F}_{(\text{g})}^-$ .

- 19) Rappeler la définition des énergies de première et de deuxième ionisation du calcium, notées  $I_1$  et  $I_2$  respectivement. Expliquer pourquoi  $I_1 < I_2$ .

- 20) Préciser l'état standard de référence du calcium et celui du fluor à 298 K. Donner la définition de l'enthalpie standard de formation de la fluorine  $\text{CaF}_{2(s)}$  à 298 K.
- 21) Montrer qu'à 0 K, l'énergie réticulaire  $\Delta_{rét}U^0(\text{CaF}_2)$  est sensiblement égale à l'enthalpie standard  $\Delta_{rét}H^0(\text{CaF}_2)$  de la réaction  $\text{CaF}_{2(s)} \rightarrow \text{Ca}_{(g)}^{2+} + 2\text{F}_{(g)}^-$ .

Dans cet exercice, les enthalpies standard de réaction seront supposées indépendantes de la température dans l'intervalle [0; 300 K].

- 22) Comment nomme-t-on l'approximation consistant à négliger les variations de  $\Delta_r H^0$  avec la température ?
- 23) À l'aide d'un cycle thermodynamique de Born-Haber, déterminer l'énergie réticulaire de  $\text{CaF}_2$  en fonction de  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $A$ ,  $L_s(\text{Ca})$ ,  $\Delta_f H^0(\text{CaF}_2)$ ,  $D$ .
- 24) Faire l'application numérique et comparer la valeur obtenue à celle de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  et  $\text{CaI}_2$ . Proposer une explication.

#### Données :

- Enthalpie standard de formation de  $\text{CaF}_2$  à 298 K :  $\Delta_f H^0(\text{CaF}_2) = -1228,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Énergies de première et deuxième ionisation du calcium :  $I_1 = 589,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $I_2 = 1145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Affinité électronique du fluor :  $A = 343,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Énergie de dissociation de la liaison F – F :  $D = 155,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation du calcium :  $L_s(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Énergies réticulaires :  
 $\text{CaCl}_2 : 2258 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\text{CaBr}_2 : 2176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\text{CaI}_2 : 2074 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Exercice IV : Combustion d'un carburant

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étape de combustion du mélange air-carburant, qui fait partie du cycle de fonctionnement d'un moteur à explosion.

On considère un mélange gazeux constitué de  $n = 0,0400 \text{ mol}$  d'air et de  $n' = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'octane  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , se trouvant, à la suite d'une phase de compression, dans les conditions suivantes :  $V_0 = 0,125 \text{ L}$  ;  $T_0 = 673 \text{ K}$  et  $P_0 = 18,4 \text{ bar}$ .

Le gaz subit alors la transformation suivante : une étincelle provoque la combustion isobare, instantanée, de toute l'essence ; cette évolution est également adiabatique pour l'ensemble du système réactif.

Données :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

À 298 K	Composé	$\text{C}_8\text{H}_{18(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
	$\Delta_f H^0 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	580	-394	-242
	$C_{p,m} \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	190	37	34

Les  $C_{p,m}$ , capacités thermiques molaires à pression constante, seront considérées indépendantes de la température.

- 25) Écrire et équilibrer la réaction de combustion d'une mole d'octane avec le dioxygène de l'air pour former  $\text{CO}_{2(g)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .
- 26) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298K.
- 27) Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de cette réaction à  $T_0$ .
- L'air est composé, en pourcentage molaire, de 20% de  $\text{O}_2$  et de 80% de  $\text{N}_2$ .
- 28) Justifier que l'énergie thermique dégagée par la combustion de l'octane sert à échauffer les gaz de combustion de  $T_0$  à  $T_1$ .
- 29) Faire un bilan – molaire – des espèces présentes en début puis en fin de combustion.
- 30) Calculer la température  $T_1$  en fin de combustion.