



Année scolaire
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°7

- ❖ Durée de l'épreuve : 2 heures
- ❖ Usage des calculatrices : autorisé
- ❖ Les trois exercices sont rigoureusement indépendants.
- ❖ Dans tous les exercices, on considérera que les solutions aqueuses sont idéales, c'est-à-dire qu'on peut assimiler activité et concentration des solutés, même jusqu'à des concentrations élevées.
- ❖ La température est fixée à $T = 298$ K dans tous les exercices, température pour laquelle le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 10^{-14}$ et $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$ V.
- ❖ Le nombre d'Avogadro vaut : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, et le nombre de Faraday vaut $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice I : Le calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre (plus de 3 %) et est essentiel pour les êtres vivants : formation des os, des dents et des coquilles.

En tant que corps simple, le calcium est un métal gris, que l'on ne trouve jamais à l'état natif dans la nature. Ce métal existe sous deux formes cristallines, qu'on note Ca_α et Ca_β .

Ca_α correspond à un arrangement **cubique à faces centrées** et Ca_β appartient au système **cubique centré**.

- 1) Le calcium a pour numéro atomique $Z = 20$. Quelle est sa configuration électronique à l'état fondamental ?
- 2) En déduire, en justifiant, la position de cet élément dans le tableau périodique, et nommer la famille d'éléments à laquelle il appartient.
- 3) Un peu de vocabulaire...
Comment qualifie-t-on une espèce que l'on peut trouver sous plusieurs formes cristallines ?
Comment qualifie-t-on ces variétés, dans le cas d'un corps simple comme le calcium ?
- 4) Représenter une maille conventionnelle du calcium Ca_α . Montrer sur ce dessin les plans d'empilement compacts. Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure ?
- 5) Le paramètre de la maille pour le Ca_α est $a_\alpha = 559$ pm. Calculer le rayon de l'atome de calcium, ainsi que la masse volumique du cristal, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
On donne la masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 6) En supposant que le calcium garde le même rayon dans la forme β , calculer le paramètre a_β de la maille cubique centrée.
- 7) La valeur expérimentale est de 448 pm : qu'en concluez-vous ? Calculer, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, la masse volumique du calcium β à partir de cette valeur expérimentale.
- 8) Le calcium réagit vivement avec l'eau selon une réaction d'oxydoréduction. Préciser quel est le réducteur et quel est l'oxydant dans cette réaction, et en écrire l'équation chimique.

Exercice II : Couples du cuivre

Soit une solution de sulfate de cuivre contenant 0,30 mol d'ions Cu^{2+} .

On introduit dans cette solution 0,10 mol de cuivre métallique en copeaux.

L'ensemble est agité longuement et vigoureusement et le volume est étendu avec de l'eau distillée, de telle sorte que le volume total de la solution soit de $V = 1,00 \text{ L}$.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces dissoutes Cu^{2+} et Cu^+ .
- 2) En négligeant l'ion Cu^{2+} , tracer le diagramme d'existence du cuivre métallique vis à vis de l'ion Cu^+ (choisir judicieusement la valeur de la concentration de tracé pour cet exercice).
- 3) D'après les deux diagrammes précédents, que peut-on prévoir quant à la stabilité de l'ion Cu^+ ? Tracer un diagramme de prédominance ne faisant apparaître que les espèces stables du cuivre.
- 4) Écrire l'équation chimique de la réaction entre le cuivre métallique et l'ion Cu^{2+} , formant Cu^+ . Comment nomme-t-on une réaction de ce type ? Cet équilibre est-il très avancé ? Vérifier en calculant la constante d'équilibre.
- 5) Calculer les concentrations des espèces dissoutes Cu^{2+} et Cu^+ , ainsi que le potentiel de Nernst de la solution.

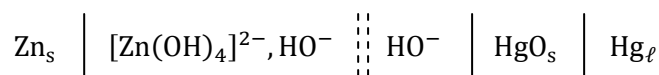
Données :

$$E_1^0 = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V} ;$$

$$E_2^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}.$$

Exercice III : Incinération d'une pile bouton

La pile schématisée ci-dessous est miniaturisée sous forme de « bouton » utilisée par exemple pour l'alimentation électrique des montres, calculatrices, appareils photo et autres :



Partie A : le zinc (II) en solution aqueuse

En solution aqueuse, on peut rencontrer trois espèces contenant le zinc (II) : deux espèces dissoutes, l'ion libre Zn^{2+} et le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, et un précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

La constante de formation globale du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ vaut $\beta = 10^{15,5}$.

Le produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est $K_s = 10^{-17,0}$.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance du couple de complexation entre l'ion Zn^{2+} et le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ en fonction du pH.
- 2) Soit une solution contenant $C = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de zinc (II) de pH = 14. Sous quelle forme se trouve le zinc (II) très majoritairement en solution ?

Vérifier :

- que l'autre espèce dissoute est en concentration négligeable ;
- que le précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est absent.

- 3) On abaisse progressivement le pH en ajoutant un acide dans la solution précédente. Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Partie B : Stabilité du zinc métallique en solution aqueuse

On considère à nouveau une solution de $\text{pH} = 14$, dans laquelle la seule espèce du zinc (II) à considérer est $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

On s'intéresse au couple d'oxydoréduction $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}_s$, dont le potentiel standard à $\text{pH} = 14$ est : $E_1^* = -1,21 \text{ V}$.

On donne également le potentiel standard à $\text{pH} = 0$ du couple d'oxydation de l'eau $\text{O}_{2g}/\text{H}_2\text{O}$:

$E_2^0 = +1,23 \text{ V}$, et du couple de réduction de l'eau $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2g}$ (équivalent au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2g}$, ou bien H^+/H_{2g}) : $E_3^0 = 0,00 \text{ V}$.

Les conventions de frontière dans les tracés demandés seront :

- concentration de tracé en zinc : $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- frontière de stabilité d'un gaz : pression partielle du gaz égale à 1 bar.

- 4) Tracer le diagramme de prédominance du couple $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}_s$ dans la solution de $\text{pH} = 14$.
- 5) Tracer le diagramme de prédominance des couples de l'eau ($\text{O}_{2g}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2g}$) à $\text{pH}=14$ sur un même graphique.
- 6) En comparant les diagrammes des questions 4 et 5, en déduire que le zinc métallique n'est pas stable dans cette solution aqueuse. Écrire l'équation chimique d'oxydation du zinc que l'on peut alors prévoir.

En réalité, bien que thermodynamiquement favorable, la réaction précédente n'a quasiment pas lieu pour des raisons cinétiques (passivation du zinc).

Partie C : Étude de la pile

Les potentiels standard à $\text{pH} = 14$ des couples intervenant dans la pile sont :

$E_1^* = -1,21 \text{ V}$ pour le couple du zinc : $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}_s$;

$E_2^* = +0,10 \text{ V}$ pour le couple du mercure : $\text{HgO}_s/\text{Hg}_\ell$.

- 7) Écrire les demi-équations électroniques des deux couples oxydant/réducteur qui interviennent dans la pile « bouton », en équilibrant avec HO^- .
- 8) Calculer la force électromotrice de la pile à $\text{pH} = 14$ et pour une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Donner les polarités de la pile.
- 9) Écrire la réaction de fonctionnement, et préciser dans quel sens elle évolue lorsque la pile fonctionne. Préciser quelle électrode est la cathode et quelle électrode est l'anode.

Partie D : Incinération de la pile

Une pile bouton mélangée aux ordures ménagères est incinérée. Lors de la construction de cette pile, la cathode a été faite en acier, ce qui ne change rien aux réactions prévues précédemment.

La pile a débité $0,1 \text{ A}$ pendant une heure.

- 10) Calculer la quantité d'électricité fournie par la pile.
- 11) En déduire la masse de mercure formée pendant le fonctionnement.
Masse molaire du mercure : $M(\text{Hg}) = 201 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 12) Calculer le volume d'air qui peut être pollué lors de l'incinération de cette pile, sachant que la valeur limite d'exposition au mercure dans l'air des locaux de travail est de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.