PCSI-option PSI 2010/2011

Corrigé du
Devoir Surveillé de chimie n°7

Exercice I : Le calcium

1) Par application du principe de Pauli et de la règle de remplissage de Klechkowski, on trouve :

$$\boxed{\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2}$$

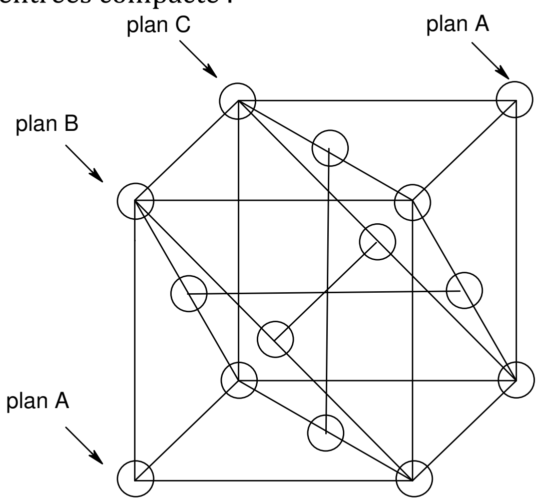
2) Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est $n_{max} = 4$. Le calcium est donc dans la 4ème période (ligne) de la classification.

La dernière couche dans l'ordre de remplissage de Klechkowski est $4s$ et elle contient deux électrons. Le calcium est donc dans la deuxième colonne du bloc s, c'est-à-dire la deuxième colonne du tableau périodique.

Le calcium est situé période 4 ; colonne 2.
C'est un métal alcalino-terreux.

3) Le calcium est polymorphe car il en existe différentes variétés allotropiques.

4) Maille cubique à faces centrées compacte :



Coordinence dans les structures compactes : $\mathcal{C} = 12$

5) Les atomes, modélisés par des sphères de rayon R_α, sont en tangence le long de la diagonale d'une face, donc :

$$\frac{a_\alpha\sqrt{2}}{2} = 2R_\alpha$$

D'où le rayon d'une sphère :

$$\boxed{R_\alpha = \frac{a_\alpha\sqrt{2}}{4} = 198 \text{ pm}}$$

La masse volumique du calcium se calcule en divisant la masse d'une maille par le volume d'une maille. Comme la maille contient $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes, on trouve :

$$\boxed{\rho_\alpha = \frac{4 \times M(\text{Ca})}{N_a \times a_\alpha^3} = 1{,}53 \cdot 10^3 \text{ kg·m}^{-3}}$$

6) Dans la forme β, la maille est cubique centrée. Si on modélise les atomes de calcium par des sphères de même rayon R_α que précédemment, alors la tangence entre les sphères le long de la grande diagonale du cube donne la relation :

$$\frac{a_\beta\sqrt{3}}{2} = 2R_\alpha$$

On trouve donc :

$$\boxed{a_\beta = \frac{4R_\alpha}{\sqrt{3}} = 457\ \text{pm}}$$

7) La valeur expérimentale est légèrement inférieure à la valeur que l'on vient de calculer. Cela montre que le rayon de l'atome de calcium R_β est en réalité un peu plus faible dans la forme β que dans la forme α. On peut proposer un élément d'interprétation : comme la coordinence est de $\mathcal{C} = 8$ dans la forme β, les liaisons sont légèrement plus directionnelles qu'en structure compacte ; elles ont donc peut-être un léger caractère covalent qui tend à interpénétrer les nuages électroniques.

$$\boxed{\text{Les rayons atomiques dépendent de la coordinence.}}$$

Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille cubique centrée, la masse volumique est donc :

$$\boxed{\rho_\beta = \frac{2 \times M(\text{Ca})}{N_a \times a_\beta^3} = 1{,}48 \cdot 10^3\ \text{kg·m}^{-3}}$$

8) Le calcium étant situé très à gauche dans la classification, c'est un excellent réducteur. Il cède facilement ses deux électrons de valence pour donner l'ion Ca^{2+}.

$$\text{Ca}_\text{s} \rightleftarrows \text{Ca}^{2+}_\text{aq} + 2e^-$$

L'eau est donc réduite par le calcium. Lorsque l'eau est réduite, c'est l'hydrogène (+I) qui capte l'électron est il se forme du dihydrogène (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, équivalent à H^+/H_2) :

$$\text{H}_2\text{O}_\ell + e^- \rightleftarrows \text{HO}^-_\text{aq} + \frac{1}{2}\text{H}_{2\,\text{g}}$$

On multiplie cette dernière demi-équation par 2 et on ajoute celle du calcium pour obtenir l'équation chimique demandée :

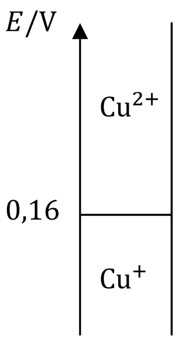
$$\boxed{\begin{array}{c}\text{Ca}_\text{s} + 2\text{H}_2\text{O}_\ell \rightarrow \text{Ca}^{2+}_\text{aq} + 2\text{HO}^-_\text{aq} + \text{H}_{2\,\text{g}} \\ \text{Dans cette réaction, Ca}_\text{s}\text{ est le réducteur est H}_2\text{O}_\ell\text{ est l'oxydant.}\end{array}}$$

Exercice II : Couples du cuivre

1) Une solution à l'équilibre contenant des ions Cu^{2+} et Cu^+ ($\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftarrows \text{Cu}^+$) a un potentiel de Nernst :

$$E = E_2^0 + e^0 \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right)$$

À la frontière de prédominance, $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+]$, donc $E_{fr} = E_2^0 = 0{,}16$ V.



2) Une solution d'ions Cu^{+} à l'équilibre en présence de cuivre métallique a un potentiel de Nernst ($Cu^{+} + e^{-} \rightleftarrows Cu$) :

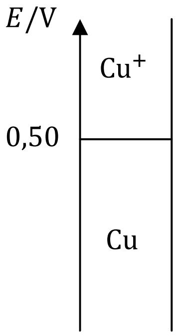
$$E = E_1^0 + e^0 \log[Cu^{+}]$$

Si on néglige dans cette question les ions Cu^{2+}, alors à la frontière d'**existence** du métal, l'intégralité du cuivre dissous se retrouve sous forme d'ions Cu^{+}, on a donc :

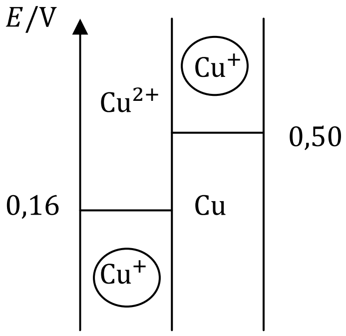
$$[Cu^{+}]_{fr} = \frac{(0{,}10+0{,}30)\text{mol}}{1{,}00\text{ L}} = 0{,}40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = C_{tra} \text{ (concentration de tracé)}$$

D'où le potentiel de frontière :

$$E_{fr} = E_1^0 + e^0 \log C_{tra} = 0{,}50\text{ V}$$



3) On constate que Cu^{+} est dans des domaines disjoints selon le diagramme considéré :

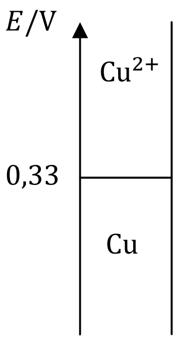


$$\boxed{\text{L'ion } Cu^{+} \text{ est donc une espèce instable, qui a tendance à se dismuter.}}$$

Si on suppose que $[Cu^{+}]$ est négligeable devant $[Cu^{2+}]$ à la frontière d'existence du cuivre, alors on trace le diagramme d'existence du cuivre dans le couple Cu^{2+}/Cu, de demi-équation $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Cu$, de potentiel standard $E_3^0 = \frac{E_1^0+E_2^0}{2} = 0{,}34$ V (relation barycentrique), et on exprime qu'à la frontière $[Cu^{2+}] = C_{tra}$:

$$E_{fr} = E_3^0 + \frac{e^0}{2} \log C_{tra} = 0{,}33\text{ V}$$

Par unicité du potentiel, $0{,}33\text{ V} = E_1^0 + e^0 \log[Cu^{+}] \Longrightarrow [Cu^{+}] \approx 7 \cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant C_{tra}.



4) On surmonte du cuivre métallique d'une solution d'ions Cu^{2+}. On peut donc écrire la réaction :

$$\boxed{Cu^{2+} + Cu \rightleftarrows 2Cu^{+}}$$

Cette réaction, où deux degrés d'oxydation (0 et +II) du cuivre se réunissent pour donner un degré intermédiaire (+I) s'appelle :

$$\boxed{\text{une réaction de médiamutation.}}$$

D'après ce qui précède, Cu^{+} a une forte tendance à la dismutation. A contrario, on peut donc prévoir :

$$\boxed{\text{a priori, cette médiamutation est très peu avancée.}}$$

Pour calculer la constante d'équilibre, on exprime l'unicité du potentiel pour un système à l'équilibre contenant du cuivre métallique :

$$E = E_1^0 + e^0 \log[Cu^+] = E_2^0 + e^0 \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right)$$

Or $K = \frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{2+}]}$, on en déduit :

$$e^0 \log K = E_2^0 - E_1^0$$

On trouve :

$$\boxed{K = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{e^0}} = 10^{-6} \ll 1}$$

5) Si on néglige l'avancement de la médiamutation, alors on peut considérer que le cuivre reste présent et que la concentration d'équilibre de Cu^{2+} reste quasiment la concentration apportée :

$$\boxed{[Cu^{2+}] = 0{,}30\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

En utilisant la constante d'équilibre calculée à la question précédente, on trouve donc :

$$\boxed{[Cu^+] = \sqrt{K \times [Cu^{2+}]} = 5{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

On a bien $[Cu^+] \ll [Cu^{2+}]$. Et il reste bien du métal car l'avancement de la médiamutation est de $\frac{[Cu^+]V}{2} = 2{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} < 0{,}10\ \text{mol}$: le résultat est donc valide.

Le potentiel de Nernst se calcule à partir de n'importe quel couple présent, on trouve :

$$\boxed{E = E_1^0 + e^0 \log[Cu^+] = 0{,}32\ \text{V}}$$

Exercice III : Incinération d'une pile bouton

Partie A : le zinc (II) en solution aqueuse

1) Le couple de complexation $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn^{2+}$ est caractérisé par la constante $\beta = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}][HO^-]^4}$.

Le complexe prédomine pour les concentrations les plus élevées en ions HO^-, c'est-à-dire pour les valeurs les plus élevées du pH. La frontière s'établit en égalant la concentration de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ et de Zn^{2+} dans l'expression de β, soit :

$$\beta = \frac{1}{[HO^-]_{fr}^4}$$

…dont on déduit :

$$\text{pH}_{fr} = -\log[H_3O^+]_{fr} = -\log\frac{K_e}{[HO^-]_{fr}} = -\log\left(K_e \times \sqrt[4]{\beta}\right) = \text{p}K_e - \frac{1}{4}\log\beta = 10{,}1$$

Zn^{2+}	10,1	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	pH

2) À $\text{pH} = 14$, le diagramme précédent montre que le zinc (II) se trouve presque entièrement complexé :

$$\boxed{[Zn(OH)_4]^{2-} = C = 0{,}010\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

On vérifie en calculant $[Zn^{2+}]$ en utilisant β, sachant que la concentration de HO^- vaut $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 14$ (on devrait plutôt dire que l'activité de HO^- vaut 1) :

$$\boxed{[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{\beta} = 3{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C}$$

Pour vérifier que le précipité est absent, on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution et on le compare à K_s :

$$Q = [Zn^{2+}] \times [HO^-]^2 = 3{,}2 \cdot 10^{-18}$$

$$\boxed{Q < K_s \text{ donc le précipité } Zn(OH)_2 \text{ est absent ; la solution est limpide.}}$$

3) La précipitation se produit dès que le quotient réactionnel devient égal à K_s :

$$[Zn^{2+}] \times [HO^-]^2 = K_s$$

Zn^{2+} sera probablement toujours très minoritaire par rapport au complexe quand la précipitation débutera, au vu de la valeur très faible de K_s (ou en remarquant que Q était déjà très proche de K_s à la question précédente). On remplace donc $[Zn^{2+}]$ dans l'expression précédente en utilisant β :

$$\frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{\beta[HO^-]^2} = K_s$$

… et on fait l'hypothèse que la concentration du complexe vaut toujours C à la limite de précipitation, ce qui donne :

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{C}{\beta K_s}}$$

$$\Longrightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = K_e\sqrt{\frac{\beta K_s}{C}}$$

D'où le pH de début de précipitation :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\log\beta - \frac{1}{2}\log K_s + \frac{1}{2}\log C = 13{,}8}$$

On a bien : $[Zn^{2+}] = \frac{K_s}{[HO^-]^2} = 3{,}2 \cdot 10^{-17}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C$, ce qui valide le résultat (on a bien toujours $[Zn(OH)_4]^{2-} \approx C$).

Partie B : Stabilité du zinc métallique en solution aqueuse

4) Afin d'exprimer le potentiel de Nernst du couple $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn_s$ en utilisant la valeur du potentiel standard E_1^* à $\text{pH} = 14$, il faut équilibrer la demi-équation électronique avec HO^-, soit :

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftarrows Zn_s + 4HO^-$$

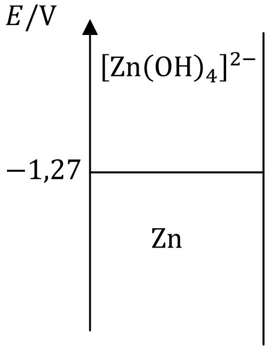
On trouve alors, en présence de zinc métallique :

$$E = E_1^* + \frac{e^0}{2}\log\frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[HO^-]^4}$$

À $\text{pH} = 14$, on prend $[HO^-] = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et à la frontière d'existence du zinc métallique, le complexe atteint la concentration de tracé, donc :

$$E_{fr} = E_1^* + \frac{e^0}{2}\log C_{tra} = -1{,}27\ \text{V}$$

D'où le diagramme d'existence du zinc :



5) Les potentiels standard des couples de l'eau sont donnés à $\text{pH} = 0$. Il faut donc équilibrer les demi-équations avec H^+_{aq} pour les utiliser dans la formule de Nernst :

$$\frac{1}{2}\text{O}_{2_\text{g}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftarrows \text{H}_2\text{O} : E = E_2^0 + \frac{e^0}{2}\log\left(\sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}}[\text{H}^+]^2\right) = E_2^0 - e^0\text{pH} + \frac{e^0}{2}\log\left(\sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}}\right)$$

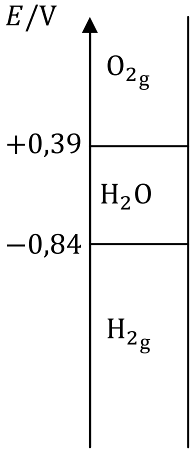
$$\text{H}^+ + e^- \rightleftarrows \frac{1}{2}\text{H}_2 : E = E_3^0 + e^0\log\left([\text{H}^+]\sqrt{\frac{P^0}{P_{\text{H}_2}}}\right) = E_3^0 - e^0\text{pH} + e^0\log\left(\sqrt{\frac{P^0}{P_{\text{H}_2}}}\right)$$

($P^0 = 1$ bar désigne la pression standard)

Pour trouver les potentiels de frontière, on considère comme l'indique l'énoncé, qu'un gaz se dégage lorsque sa pression atteint 1 bar. Comme on est de plus à $\text{pH} = 14$, on trouve :

Pour $\text{O}_{2_\text{g}}/\text{H}_2\text{O}$: $E_{fr} = E_2^0 - 14e^0 = +0{,}39\ \text{V}$

Pour $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $E_{fr} = E_3^0 - 14e^0 = -0{,}84\ \text{V}$



6) En superposant les diagrammes des questions 4 et 5, on voit que **le zinc et l'eau sont dans des domaines disjoints à $\text{pH} = 14$**. En principe, l'eau devrait donc oxyder le zinc. Pour écrire la réaction dans un tel milieu basique, on utilise les demi-équations équilibrées avec HO^- :

$$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} + 2e^- \rightleftarrows \text{Zn}_\text{s} + 4\text{HO}^-$$

$$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftarrows \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{HO}^-$$

Bilan :

$$\boxed{Zn_s + 2H_2O + 2HO^- \rightleftarrows H_2 + [Zn(OH)_4]^{2-}}$$

N.B. Cette réaction ne se produit pas en réalité en raison d'un blocage cinétique (passivation du zinc).

Partie C : Étude de la pile

7) Les deux demi-équations électroniques sont :

$$\boxed{\begin{array}{c}[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftarrows Zn_s + 4HO^- \\ HgO_s + H_2O + 2e^- \rightleftarrows Hg_\ell + 2HO^-\end{array}}$$

8) La f.é.m. de la pile est la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite pas. C'est donc la différence entre les deux potentiels de Nernst des électrodes :

$$E_{pile} = (E_{droite} - E_{gauche}) = \left(E_2^* + \frac{e^0}{2}\log\frac{1}{[HO^-]^2}\right) - \left(E_1^* + \frac{e^0}{2}\log\frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[HO^-]^4}\right)$$

À pH $= 14$, on prend $[HO^-] = 1$ mol·L^{-1} ; donc si la concentration du complexe est aussi de 1 mol·L^{-1}, on trouve :

$$\boxed{E_{pile} = E_2^* - E_1^* = +1{,}31 \text{ V}}$$

$E_{pile} > 0$: l'électrode de droite est donc le pôle positif et l'électrode de gauche le pôle négatif.

9) La réaction de fonctionnement est :

$$\boxed{HgO_s + Zn_s + H_2O + 2HO^- \rightleftarrows Hg_\ell + [Zn(OH)_4]^{2-}}$$

Le pôle négatif de la pile étant l'électrode de zinc, c'est ici que vont apparaître les électrons pour circuler dans un circuit extérieur. En conclusion, lorsque la pile fonctionne :

- le zinc est oxydé : c'est l'anode ;
- HgO est réduit et la pile produit du mercure : c'est la cathode ;
- la réaction de fonctionnement évolue dans le sens direct.

Partie D : Incinération de la pile

10) Une intensité de $I = 0{,}1$ A débitée pendant $t = 1$ h $= 3600$ s correspond à une charge débitée :

$$\boxed{q = It = 360 \text{ C}}$$

11) La charge débitée correspond au passage de $n_e = \frac{q}{\mathcal{F}}$ moles d'électrons dans le circuit extérieur. Or pour former un atome de mercure, il faut deux électrons d'après la demi-équation électronique, il se forme donc $n_{\text{Hg}} = \frac{n_e}{2} = \frac{q}{2\mathcal{F}}$, soit une masse :

$$\boxed{m_{\text{Hg}} = \frac{qM(\text{Hg})}{2\mathcal{F}} = 375 \text{ mg}}$$

12) Lors de l'incinération de la pile, le mercure se vaporise. Une quantité de 375 mg est donc capable de polluer un volume d'air égal à :

$$\boxed{V_{air} = \frac{375 \text{ mg}}{0{,}05 \text{ mg·m}^{-3}} = 7500 \text{ m}^3 \text{ !}}$$