



Année scolaire
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7
option PC

Devoir surveillé de chimie n°9

Durée de l'épreuve : 2 heures

Calculatrices autorisées

Autour du chrome...

Le chrome est l'élément de numéro atomique $Z = 24$.

Découvert en 1797 par Vauquelin, c'est un métal gris-acier, relativement dur, très brillant lorsqu'il est poli.

Le minerai principal dont il est extrait est la chromite, où il est associé au fer : FeCr_2O_4 .

Le chrome est utilisé en sidérurgie, pour renforcer l'acier et le protéger contre la corrosion, et il entre dans la composition de nombreux autres alliages.

De nombreux composés du chrome sont colorés (chrome vient du grec *chroma*, couleur), comme par exemple le dichromate de potassium, de couleur orange caractéristique, qui est un oxydant puissant que l'on utilise par exemple pour le dosage de l'éthanol, comme on le voit dans la partie III de ce problème.

La partie I rassemble de nombreuses questions sur l'atome de chrome lui-même, et la partie II s'intéresse aux divers degrés d'oxydation du chrome que l'on peut trouver en solution aqueuse.

Les trois parties sont rigoureusement indépendantes et pourront être traitées dans un ordre quelconque.

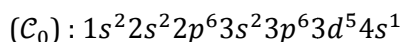
Les données nécessaires à l'ensemble du problème sont rassemblées en fin d'énoncé.

Partie I : Propriétés atomiques du chrome

Configuration électronique

- 1) Rappeler l'énoncé de la règle de Klechkowski. Par application stricte de cette règle, en déduire la configuration électronique (\mathcal{C}_1) attendue pour un atome de chrome.
- 2) Localiser le chrome dans la classification périodique des éléments : numéro de ligne et numéro de colonne, en justifiant précisément.

Des études spectroscopiques mettent en évidence que la configuration électronique d'un atome de chrome à l'état fondamental est en réalité la suivante, que l'on notera (\mathcal{C}_0) :



On souhaite maintenant vérifier s'il était possible de prévoir **par la méthode de Slater** que la configuration électronique (\mathcal{C}_0) était plus stable que la configuration électronique (\mathcal{C}_1).

- 3) Rappeler en quelques lignes la signification du numéro atomique effectif Z^* ressenti par l'électron d'un atome, dans le cadre du modèle de Slater.
- 4) Dans la configuration électronique (\mathcal{C}_0), calculer les valeurs de $Z_{4s}^*(\mathcal{C}_0)$ et de $Z_{3d}^*(\mathcal{C}_0)$, numéros atomiques effectifs ressentis respectivement par un électron d'une orbitale 4s et par un électron d'une orbitale 3d.

- 5) Même question pour $Z_{4s}^*(C_1)$ et $Z_{3d}^*(C_1)$ dans la configuration électronique (C_1).
- 6) Calculer la différence $\Delta E = E_{tot}(C_1) - E_{tot}(C_0)$, où E_{tot} désigne l'énergie totale d'une configuration électronique (somme des contributions énergétiques de chaque électron) selon la méthode de Slater.
- On rappelle que, selon la méthode de Slater, la contribution d'un électron i à l'énergie totale d'une configuration est de $E_i = -A \left(\frac{Z_i^*}{n_i^*} \right)^2$, où A est l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et n_i^* le nombre quantique principal de l'orbitale, corrigé par Slater ($n^* = n$ pour $n \leq 3$ et $n^* = 3,7$ pour $n = 4$).
- 7) Le signe obtenu pour ΔE est-il le signe attendu ? Conclure sur la pertinence de la méthode de Slater.

Électron 4s du chrome

Dans le cadre de l'approximation monoélectronique, l'électron de l'orbitale atomique 4s du chrome est décrit par une fonction Φ .

Cette orbitale possède de fortes ressemblances avec l'orbitale 4s de l'atome d'hydrogène, mais elle est beaucoup moins étendue spatialement.

- 8) Quelles sont les valeurs des nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ associés à cette OA 4s ?
- 9) Définir, au moyen d'un schéma clair, les coordonnées sphériques r , θ et ϕ .
- 10) Rappeler, d'une manière générale, ce qu'on appelle partie radiale et partie angulaire d'une orbitale atomique Φ .
- Dans le cas de l'OA 4s, que peut-on dire de la partie angulaire ? Quelles sont les autres orbitales qui possèdent la même partie angulaire ? Que peut-on en déduire sur la symétrie de ces orbitales ?
- 11) La fonction Φ est normalisée (ou normée). Rappeler ce que signifie ce terme (une phrase **et** une égalité mathématique).
- 12) Rappeler la définition de la fonction de distribution radiale de la probabilité de présence, ou densité de probabilité de présence radiale (une phrase **et** une égalité mathématique), notée $D(r)$.
- 13) Tracer l'allure de cette fonction $D(r)$ pour l'OA 4s de l'atome d'hydrogène. Préciser la définition, le nombre et la nature des surfaces nodales.
- 14) L'OA 4s est souvent qualifiée de « pénétrante ». Expliquer ce terme.
- 15) Comment est défini le rayon de l'OA 4s ? L'indiquer sur le schéma précédent.

Slater a proposé une expression simplifiée de la fonction Φ pour l'orbitale 4s, appelée orbitale hydrogénoïde de Slater :

$$\Phi(r, \theta, \phi) = N \cdot \left(\frac{r}{a_0} \right)^{2,7} \cdot \exp \left(-0,8 \frac{r}{a_0} \right)$$

- 16) Dans cette expression, la constante a_0 est souvent nommée « rayon de Bohr ». Justifier cette appellation et donner un ordre de grandeur de a_0 .
- 17) L'orbitale de Slater possède-t-elle des surfaces nodales ? Commenter.
- 18) Calculer le rayon de cette orbitale hydrogénoïde de Slater.

Partie II : Les ions du chrome en solution aqueuse acide

En solution aqueuse acide, suffisamment concentrée en élément chrome dissous, on peut trouver notamment les espèces du chrome suivantes :

- l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
- l'ion Cr^{3+} ;
- l'ion Cr^{2+} .

On envisagera également la présence de chrome métallique au contact de la solution aqueuse.

Tracé du diagramme de stabilité des espèces du chrome

- 19) Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans les quatre espèces du chrome considérées ici : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cr^{2+} et Cr .
- 20) Donner l'allure du diagramme représentant les différents domaines de stabilité de ces quatre espèces en fonction du potentiel E , sans indiquer, pour l'instant, de valeur pour les frontières. Indiquer la nature de chaque frontière : prédominance ou existence.
- 21) Écrire les lois de Nernst relatives à chacun des couples du chrome dont on donne le potentiel standard dans les données (E_1^0 , E_2^0 et E_3^0), en fonction des concentrations des ions en solution.
- 22) Calculer la valeur précise des frontières du diagramme tracé précédemment, en prenant les conventions suivantes :
 - Le pH est pris égal à 1,0.
 - La concentration totale maximale en atomes de chrome dissous est : $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - À la frontière de prédominance entre espèces dissoutes, il y a égalités entre les concentrations atomiques (autant d'atomes de chrome dans un nombre d'oxydation que dans l'autre).
 - À chaque frontière, toutes les espèces autres que celles concernées par la frontière en question sont absentes ou négligeables.

Application à une réaction de médiamutation

Dans un volume de $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentration $C_0 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tamponnée à $\text{pH} = 1,0$, on apporte une quantité $n_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de chrome métallique en poudre.

On négligera toute variation de volume due à cet ajout.

- 23) Déterminer l'état d'équilibre de ce système : concentration de toutes les espèces, présence ou non de chrome métallique, potentiel de Nernst de la solution.

Partie III : Utilisation des ions dichromate pour contrôler la teneur en éthanol d'un vin

On souhaite déterminer le degré alcoolique d'un vin, grandeur que l'on notera d .

Le degré alcoolique est le pourcentage volumique d'éthanol dans le vin, c'est-à-dire le volume qu'occuperait l'éthanol que l'on extrairait d'un volume V donné de vin, par rapport à ce volume V . Par exemple, l'éthanol que l'on extrairait d'un litre de vin à $d = 11^\circ$ occuperait un volume de 110 mL.

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, on procède de la manière suivante : tout d'abord, on prélève un échantillon de vin **que l'on dilue 1000 fois**.

On mélange alors $V_0 = 100 \text{ mL}$ de cette solution (contenant une quantité de matière d'éthanol que l'on notera n_0) avec une solution contenant de l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré et un excès de dichromate de potassium, correspondant à une masse de $m_0 = 0,100 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. On admettra que l'acide sulfurique est en très large excès.

- 24) Écrire la réaction qui se produit entre l'éthanol et l'ion dichromate.

- 25) Faire un bilan de matière de la réaction précédente considérée totale, afin d'exprimer littéralement la quantité d'ions dichromate restant après cette réaction en fonction de la quantité n_0 d'éthanol apportée dans le mélange.

Afin de déterminer cette quantité d'ions dichromate restant, on commence par les convertir en diiode, en ajoutant à la solution précédente $V_1 = 10$ mL d'une solution molaire ($C_1 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) d'iodure de potassium KI.

- 26) Écrire la réaction qui se produit.
- 27) En considérant la réaction comme totale et sachant que les ions iodure sont apportés en excès, déterminer littéralement la quantité de matière de diiode I_2 produites, en fonction de la quantité initiale d'éthanol n_0 .

Le diiode ainsi formé est enfin titré avec une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par potentiométrie.

- 28) Écrire la réaction de titrage.
- 29) Proposer deux électrodes à introduire dans la solution pour réaliser le suivi potentiométrique. Donner très brièvement le rôle de chacune d'elles.
- 30) Donner l'allure de la courbe de titrage $E = f(V)$, où V est le volume de solution de thiosulfate de sodium versée. Justifier en quelques lignes.
- 31) On mesure un volume équivalent $V_e = 11,2$ mL. En déduire la quantité de diiode dosé.
- 32) En déduire la valeur de n_0 , puis le degré alcoolique d du vin.

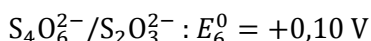
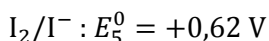
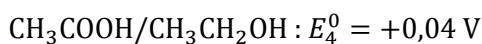
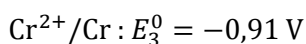
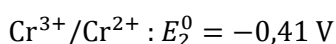
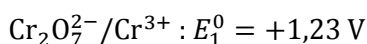
Données

Constantes d'écran de Slater :

Électron étudié (niveau n)	Contribution des autres électrons						Niveaux supérieurs
	Niveaux $n - 2, n - 3, \dots$	Niveau $n - 1$	Autres électrons du niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
ns, np	1,00	0,85		0,35	0	0	0
nd	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
nf	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

Énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $A = 13,6 \text{ eV}$

Potentiels standard d'oxydoréduction (toutes les espèces sont des espèces dissoutes) :



La température est fixée à $T = 298 \text{ K}$, température pour laquelle $e^0 = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Masse molaire de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $M = 294 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'éthanol : $M_E = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de l'éthanol à 25°C : $\rho = 791 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$