



Année scolaire  
2014/2015

Classes de PCSI 5,6,7  
option PSI

# Devoir surveillé de chimie n°6

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

Rappel : Une présentation soignée est exigée ; **les réponses doivent être justifiées** (avec **concision**) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce sujet comporte deux parties indépendantes, l'une consacrée au cuivre, l'autre au plomb.

## I) Le cuivre et ses alliages

Données pour cet exercice :

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$Z(\text{Cu}) = 29$

$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{Zn}) = 65,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

rayon atomique du cuivre: 128 pm

**Potentiels standard à pH = 0 et 25°C :**

$E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}) = 0,96 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

- 1) Sachant que le cuivre possède deux isotopes stables de nombre de masse respectifs 63 et 65, calculer l'abondance relative naturelle de chacun d'entre eux.

*La structure électronique de l'atome de cuivre à l'état fondamental est  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ .*

- 2) Expliquer la signification de cette notation. Est-ce la configuration attendue selon les règles de remplissage ? Justifier.

*Dans les conditions normales de température et de pression, le cuivre cristallise selon une structure cubique à faces centrées.*

- 3) Dessiner une maille élémentaire du cuivre. S'agit-il d'un empilement ABA ou ABC ? Montrer les plans d'empilement sur votre dessin.
- 4) Estimer la masse volumique du cuivre.

*Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc, contenant éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Ils renferment de 5% à 45% (en masse) de zinc. On note  $p_{\text{Cu}}$  le pourcentage massique du cuivre et  $p_{\text{Zn}}$  le pourcentage massique du zinc dans le laiton.*

*On cherche à déterminer la composition d'un laiton.*

*On attaque 10 g d'un alliage en laiton par une solution d'acide sulfurique diluée utilisée en excès. On observe un dégagement gazeux et il reste du métal une fois la réaction terminée.*

- 5) Le couple Ox/Red mettant en jeu l'acide est le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  : écrire la demi-équation électronique de ce couple. Quel est la valeur du potentiel standard  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$  associé ?
- 6) D'après les potentiels standard des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , quel métal du laiton est oxydé par la solution aqueuse acide ? Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

On souhaite réaliser un dosage en mesurant la quantité de gaz  $H_2$  obtenue.

- 7) Quelle(s) hypothèse(s) doit-on faire pour que le dosage soit valide ? En déduire  $p_{Zn}$  si on récupère 900 mL de gaz pour 10g de laiton à 300 K. On considèrera que le volume molaire des gaz parfaits est de 25L à cette température.
- 8) On rappelle que l'acide nitrique est une solution aqueuse contenant les ions  $H^+$  et  $NO_3^-$ . Déterminer les nombres d'oxydation de l'azote dans le couple  $NO_3^-/NO_{(g)}$  et écrire la demi-équation électronique associée en milieu acide.
- 9) Expliquer pourquoi il faut utiliser de l'acide nitrique si on veut obtenir une mise en solution complète du laiton. Écrire une équation symbolisant la réaction.

## II) Le plomb et l'accumulateur au plomb

Le plomb, relativement abondant dans la croûte terrestre, est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés. Grâce à sa facilité d'extraction et à sa grande malléabilité, il a été fréquemment utilisé. On en a trouvé dans des pigments recouvrant des tombes ou des dépouilles préhistoriques.

Sa toxicité était connue des médecins et mineurs de l'Antiquité. Les Romains qui l'utilisaient sous forme d'acétate de plomb pour conserver et sucrer leur vin, s'étaient rendu compte que les gros buveurs souffraient d'intoxication.

De nombreux cas d'intoxication (saturnisme) ont été à l'origine d'une réglementation progressivement mise en place dans la plupart des pays industriels. Le plomb a ainsi été interdit en France pour la confection des tuyaux de distribution d'eau potable en 1995.

Données pour cet exercice :

<b>Numéro atomique :</b>	Pb : 82
<b>Rayon ionique en pm :</b>	$R(Pb^{2+}) \approx 120$ ; $R(S^{2-}) \approx 180$
<b>Masse molaire :</b>	$M(PbS) \approx 240 \text{ g.mol}^{-1}$
<b>Nombre d'Avogadro :</b>	$N_a \approx 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
<b>Constante des gaz parfaits :</b>	$R \approx 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

**Valeur numérique :**

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

**Potentiels standard redox en volt :**

Couple redox	PbSO <sub>4</sub> /Pb	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> /PbSO <sub>4</sub>
E° (Volt)	- 0,36	1,23	1,69

### Atomistique

- 1) Écrire la configuration électronique du plomb (Pb) dans son état fondamental. En déduire son nombre d'électrons de valence.
- 2) Quelle est la position (période et colonne) du plomb dans la classification périodique ? Justifier avec précision. Quel élément, du carbone, de l'azote ou de l'oxygène, appartient à la colonne du plomb ?

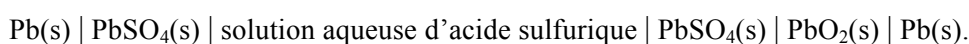
### La galène, minéral principal

Le principal minéral de plomb est le sulfure de plomb PbS, ou galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium NaCl. On rappelle que dans une telle structure, la maille est cubique, les anions étant situés au sommets et centres de faces (CFC), et les cations étant situés aux positions correspondant aux sites octaédriques de l'empilement CFC.

- 3) Indiquer sur trois schémas, en distinguant clairement les cations des anions pour la maille conventionnelle du réseau cristallin de PbS, les positions des centres des ions situés dans :
  - un plan correspondant à une face du cube ;
  - un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
  - un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
- 4) Préciser la population de chaque ion présent dans la maille conventionnelle. Quelle est la coordinence cation-anion pour cette structure cristalline ?
- 5) En admettant une tangence cation-anion, établir l'expression du paramètre de maille  $a$  en fonction des rayons des ions. Calculer une valeur numérique de  $a$ .
- 6) Comparer les distances entre ions de même signe à leurs rayons respectifs. Conclure quant à la cohérence du modèle des sphères dures.

### Étude du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :



On suppose que l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau. On peut donc considérer que la solution contient des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

À l'électrode de droite, le plomb  $\text{Pb(s)}$  sert uniquement de conducteur métallique.

- 7) Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?
- 8) Identifier les deux couples Ox/Red situés aux électrodes, déterminer les nombres d'oxydation du plomb. L'un de ces degrés d'oxydation est-il un degré extrême du plomb ?
- 9) Identifier la cathode et l'anode. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb. Comment qualifie-t-on une telle réaction en oxydoréduction ?
- 10) Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.
- 11) Calculer la valeur de la tension à vide standard de l'accumulateur au plomb. En conditions non standard, cette tension à vide dépend-elle de la concentration en acide sulfurique dans la solution électrolytique ?
- 12) Lorsqu'on laisse débiter un accumulateur suffisamment longtemps, il finit par se « décharger ». Expliquer pour quelle raison. La réaction de fonctionnement est-elle alors totale ou quasi-totale ?
- 13) La tension aux bornes d'une batterie de voiture est en général voisine de 12 V. Que peut-on en déduire sur la constitution d'une batterie ?

Lorsque l'accumulateur au plomb est au repos et à l'air libre, on constate qu'il s'auto-décharge. Ceci peut s'interpréter par la possibilité de réactions parasites avec l'eau sur les électrodes.

- 14) Écrire les équations de réactions responsables de l'auto-décharge.

### Recharge de l'accumulateur

- 15) Pour recharger un accumulateur, il faut utiliser un générateur externe. Indiquer les polarités selon lesquelles il faut brancher ce générateur sur l'accumulateur. Lors de la charge, quelle électrode est la cathode et quelle électrode est l'anode ?