

**Année scolaire
2023/2024**

Classes de PCSI 1,2,3
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

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

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes.

Données :

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

Constante de Nernst à 298 K : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$ V

Masses molaires en g·mol⁻¹ : Ni : 58,7 ; Cd : 112,4 ; O : 16 ; H : 1

La température est fixée à 298 K dans les deux parties de ce devoir.

I) Étude d'un composé du chrome

L'objet de ce problème est l'étude de la formation et de quelques propriétés d'un composé du chrome, de formule CrO₅.

Ce composé est formé par réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide chromique, dans des conditions de pH contrôlées.

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation attribué aux atomes d'hydrogène, d'une part, et à l'oxygène, d'autre part, dans la molécule d'eau.
- 2) Indiquer la formule de Lewis du peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Quel est le nombre d'oxydation des atomes d'oxygène dans cette molécule ? Commenter la différence de longueur de liaison O-O entre la molécule de dioxygène ($\ell_1 = 121$ pm) et la molécule de peroxyde d'hydrogène ($\ell_2 = 147$ pm).

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont thermodynamiquement instables et perdent de leur efficacité au cours du temps.

On donne les potentiels standard à pH = 0 suivants :

$$E^\circ_1 = +1,77 \text{ V pour } \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}(\ell) ; E^\circ_2 = +0,69 \text{ V pour } \text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$$

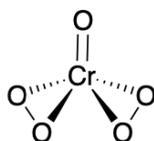
- 3) Écrire l'équation de la réaction (R1) responsable de l'instabilité du peroxyde d'hydrogène. Comment nomme-t-on une réaction de ce type ?
- 4) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K°_1 de cette réaction. La relation utilisée devra être établie.
- 5) Il est généralement conseillé de conserver les solutions de peroxyde d'hydrogène dans un flacon opaque et à basse température. Pour quelle raison ?
- 6) On considère un flacon d'eau oxygénée ouvert à l'air libre, de concentration initiale $C_0 = 0,900$ mol·L⁻¹ en H₂O_{2(aq)} et contenant $V_0 = 100$ mL de solution. Ce flacon est posé sur le plateau d'une balance. Celle-ci indique une masse $m_0 = 258,50$ g. On introduit alors une goutte

d'un catalyseur, qui accélère considérablement la réaction (R1). Un abondant dégagement gazeux est observé. Déterminer la concentration finale en H_2O_2 lorsque l'état d'équilibre est atteint, ainsi que la nouvelle masse m affichée par la balance. On admettra que l'air de la pièce dans laquelle se déroule cette expérience est composé de 20% de O_2 et 80% de N_2 , et a une pression de $p = 1,0$ bar.

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

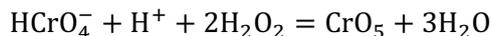
- 7) Écrire la configuration électronique d'un atome de chrome selon la règle de Klechkowski.
- 8) En déduire, en justifiant avec précision, les coordonnées de l'élément chrome dans la classification périodique des éléments.
- 9) Quel est le nombre d'oxydation maximum attendu pour le chrome dans ses corps composés ?

Le traitement d'une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à un pH compris entre 2 et 4 a permis d'identifier un complexe de chrome bleu, de formule CrO_5 et de structure :



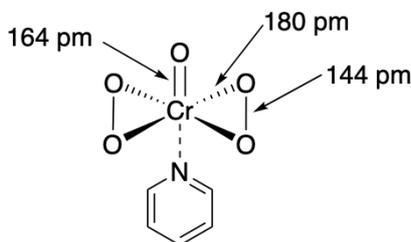
pyramide à base carrée

L'équation de la réaction, notée (R), à ces conditions de pH, est :



- 10) Déterminer le nombre d'oxydation de tous les atomes dans la molécule CrO_5 .
- 11) Proposer une formule de Lewis pour l'ion HCrO_4^- , sachant qu'il s'agit de l'acide conjugué de l'ion chromate CrO_4^{2-} (c'est-à-dire que l'atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène, et non pas à l'atome de chrome central). Déterminer la géométrie autour de l'atome de chrome, ainsi que la mesure des angles le plus précisément possible, en utilisant la méthode VSEPR.
- 12) La réaction (R) est-elle une réaction d'oxydoréduction ?

Le complexe CrO_5 n'a pas été isolé à l'état solide, mais la réaction de CrO_5 avec la pyridine a permis d'isoler le solide moléculaire correspondant $\text{CrO}_5 \cdot \text{pyridine}$. L'analyse de la structure des cristaux par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de ce complexe et les distances interatomiques :

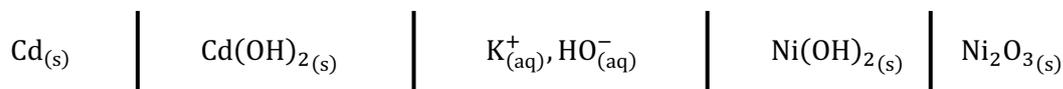


- 13) Commenter les distances O-O et Cr-O indiquées ci-dessus.
- 14) Les longueurs des liaisons C-C dans le cycle de la pyridine sont toutes quasiment égales. L'écriture de Lewis permet-elle de rendre compte de cette propriété ?

II) Accumulateur nickel-cadmium

Les accumulateurs nickel-cadmium sont des dispositifs rechargeables, utilisés dans de nombreux sites industriels en raison de leur grande fiabilité et de leur grande durée de vie.

La chaîne électrochimique est représentée de la manière suivante :



L'électrolyte utilisé est une solution de potasse KOH, que l'on modélisera comme une solution contenant les ions K^+ et HO^- à la concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne les valeurs des potentiels standard pour les couples ci-dessous, à $\text{pH} = 14$, c'est-à-dire correspondant aux demi-équations électroniques équilibrées avec l'ion HO^- :

Couple	Potentiel standard
$\text{Cd(OH)}_{2(s)}/\text{Cd}_{(s)}$	$E^\circ_1 = -0,82 \text{ V}$
$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}/\text{Ni(OH)}_{2(s)}$	$E^\circ_2 = +0,18 \text{ V}$
$\text{Ni(OH)}_{2(s)}/\text{Ni}_{(s)}$	$E^\circ_3 = -0,72 \text{ V}$

- 1) En faisant figurer toutes les espèces apparaissant dans les couples ci-dessus, tracer le diagramme de stabilité de l'élément cadmium d'une part et de l'élément nickel d'autre part, dans une solution aqueuse correspondant à l'électrolyte de l'accumulateur, c'est-à-dire telle que $[\text{HO}^-] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On précisera la nature des frontières (existence ou prédominance).
- 2) Déterminer la tension à vide de l'accumulateur, ainsi que ses polarités.
- 3) Lors du fonctionnement de la pile, expliquer pourquoi il est impossible que du nickel métallique puisse se former, tant que l'espèce $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$ est encore présente.
- 4) Identifier l'anode et la cathode de la pile en fonctionnement, et écrire l'équation de la réaction de fonctionnement.
- 5) Dans quel sens se déplacent les ions $\text{HO}^-_{(aq)}$ lorsque la pile fonctionne ?

Un accumulateur industriel contient initialement $m = 1,00 \text{ kg}$ de Ni_2O_3 et 500 g de cadmium métallique.

- 6) Les accumulateurs nickel-cadmium sont réputés pour délivrer une tension particulièrement stable pendant toute la durée de leur fonctionnement. Quelle est la raison d'une telle stabilité ?
- 7) Quelle raison précise provoque l'arrêt du fonctionnement de la pile lorsqu'elle arrive en fin de vie ? Déterminer la masse de chaque espèce contenant du nickel et du cadmium à ce moment-là. *Remarque : en pratique, on s'arrête toujours un peu avant d'atteindre cet état de décharge totale.*
- 8) Déterminer la capacité théorique de la pile en A·h.
- 9) On souhaite recharger l'accumulateur au moyen d'un générateur extérieur. Indiquer le sens de branchement du générateur (les polarités) et identifier l'anode et la cathode lors du processus de charge.
- 10) Sachant que le générateur délivre une intensité de $I = 20,0 \text{ A}$, déterminer la durée de charge nécessaire pour recharger complètement l'accumulateur.