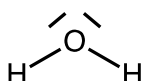


PCSI option PSI 2023/2024

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

I) Étude d'un composé du chrome

1) On écrit la structure de Lewis de la molécule d'eau :



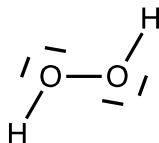
Pour déterminer les nombres d'oxydation, on attribue les électrons des doublets liants O-H à l'atome d'oxygène, plus électronégatif que l'hydrogène.

Ainsi, O se voit affecté de 8 électrons, soit 2 électrons de plus que ses 6 électrons de valence, donc : $n. o. (O) = -II$.

H n'est alors affecté d'aucun électron. Or H possède un électron de valence, donc : $n. o. (H) = +I$.

Dans l'eau : $n. o. (O) = -II$ et $n. o. (H) = +I$.

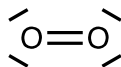
2) On écrit la structure de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène :



À la différence de la molécule d'eau, le doublet de la liaison O-O est équitablement réparti : un électron attribué à chaque atome O. Ainsi, chaque O se voit affecté de 7 électrons, soit 1 électron de plus que ses 6 électrons de valence :

Dans H_2O_2 : $n. o. (O) = -I$ et $n. o. (H) = +I$.

On écrit la structure de Lewis du dioxygène :



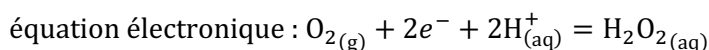
Ainsi, on constate que la liaison O-O est une **liaison double** dans le dioxygène et une **liaison simple** dans H_2O_2 . Or entre deux atomes donnés, la longueur de liaison diminue avec sa multiplicité, ceci correspond bien aux observations : $\ell_1 < \ell_2$.

Remarque : l'expérience montre que le dioxygène possède en réalité deux électrons non appariés ; la structure de Lewis ne rend pas compte de cela. Cependant, la liaison possède bien les caractéristiques d'une liaison double, notamment sa longueur.

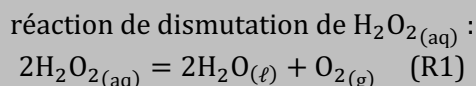
3) Dans H_2O_2 , l'oxygène a un nombre d'oxydation de $-I$ intermédiaire entre celui qu'il a dans l'eau ($-II$) et celui qu'il a dans le dioxygène (0).

Ainsi, H_2O_2 est :

- oxydant dans le couple $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$, de potentiel standard E°_1 correspondant à la demi-équation électronique : $H_2O_{2(aq)} + 2e^- + 2H^+_{(aq)} = 2H_2O_{(l)}$
- réducteur dans le couple $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$, de potentiel standard E°_2 correspondant à la demi-



En soustrayant cette deuxième demi-équation à la première, on obtient ainsi la



4) On considère un système à l'équilibre.

La relation de Guldberg et Waage appliquée à (R1) donne :

$$K^\circ_1 = \frac{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}}{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}\right)^2}$$

D'après l'unicité du potentiel de la solution, on peut également écrire :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^3}\right) = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log\left(\frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^2}{p^\circ \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot c^\circ}\right)$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{e^\circ}{2} \log\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \cdot \left(\frac{c^\circ}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right)^2\right) = \frac{e^\circ}{2} \log K^\circ_1$$

Finalement :

$$K^\circ_1 = 10^{\frac{2}{e^\circ}(E^\circ_1 - E^\circ_2)} = 1 \cdot 10^{+36}$$

On trouve $K^\circ \gg 1$, ce qui suggère que la réaction de dismutation de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est très favorable thermodynamiquement.

5) La thermodynamique prévoit que la dismutation de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ doit être quantitative. Cependant, cette transformation est extrêmement lente, c'est pourquoi on ne l'observe quasiment pas dans les flacons d'eau oxygénée. On dit que l'eau oxygénée est **métastable**.

La température et l'éclairement sont des **facteurs cinétiques**. À basse température, l'énergie cinétique moyenne des particules est plus faible, ce qui limite la proportion de chocs réactifs entre les entités. Quant à la lumière, elle peut amorcer des mécanismes réactionnels, certains photons pouvant être absorbés et provoquer des ruptures de liaison.

Ainsi, en conservant l'eau oxygénée à basse température et dans un flacon opaque, on s'assure que la réaction de dismutation soit la plus lente possible.

Remarque : Une augmentation de température a également un effet sur la valeur de K°_1 : elle l'augmente si (R1) est endothermique, et la diminue si (R1) est exothermique. Cependant, on gardera de toutes façons $K^\circ \gg 1$... ce n'est donc certainement pas pour une raison thermodynamique qu'on conserve l'eau oxygénée à basse température !

6) Dans l'état initial, la solution contient $n_0 = C_0 V_0 = 9,00 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$. La masse m_0 correspond à la masse du flacon et de la solution qu'elle contient.

L'ajout du catalyseur provoque un abondant dégagement de dioxygène, ce qui montre que la réaction (R1) est maintenant très rapide. Comme $K^\circ_1 \gg 1$, on fait l'hypothèse que la réaction est quantitative, et comme le réactif est un soluté, elle ne peut pas être rigoureusement totale. On fait donc l'hypothèse d'une réaction quasi-totale dans l'état final : $\xi_f \approx \xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2}$.

	$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$
État initial	n_0	excès (solvant)	excès (air du laboratoire)
État final, hypothèse réaction quasi-totale	$n_0 - 2\xi_f = \epsilon$ (traces)	excès (solvant)	excès (air du laboratoire)

Pour valider l'hypothèse, on calcule la quantité résiduelle ϵ par application de la loi de Guldberg et Waage dans l'état final.

On sait que $p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot p = 0,2$ bar dans l'état initial comme dans l'état final, car le flacon est ouvert, et l'air au-dessus de la solution est en permanence renouvelé par l'air du laboratoire.

Ainsi :

$$K^{\circ}_1 = \frac{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}}}{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_f}{c^{\circ}}\right)^2} = \frac{0,2}{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_f}{c^{\circ}}\right)^2}$$

On en déduit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_f = c^{\circ} \cdot \sqrt{\frac{0,2}{K^{\circ}_1}} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Finalement, comme la variation de volume de la solution est négligeable, on trouve :

$$\epsilon = [\text{H}_2\text{O}_2]_f \cdot V_0 = 4 \cdot 10^{-20} \text{ mol}$$

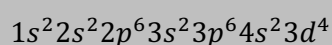
On a bien : $\epsilon \ll n_0$. **L'hypothèse de la réaction quasi-totale est validée.**

Il reste à déterminer la masse affichée par la balance à l'issue de la transformation. La masse n'est pas constante car l'un des produits de la réaction, le dioxygène, est gazeux et a donc quitté la solution.

Cela correspond à une quantité $n_{\text{O}_2} = \xi_f \approx \frac{n_0}{2} = 4,50 \cdot 10^{-2}$ mol. Or $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d'où une masse de 1,44 g de dioxygène dégagé. La masse finalement affichée par la balance est donc : $m_0 - (1,44 \text{ g}) = 257,06 \text{ g}$.

L'état final est une solution contenant $[\text{H}_2\text{O}_2]_f = 4 \cdot 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
La masse affichée par la balance est $m_f = 257,06 \text{ g}$.

7) Par application de la règle de Klechkowski, la configuration électronique du chrome serait :



8) Le nombre quantique principal (numéro de « couche ») le plus élevé est $n_{\text{max}} = 4$ (correspond aux deux électrons dans l'OA 4s). Le chrome est donc dans la période $n = 4$.

La configuration électronique se termine par d^4 dans l'ordre de la règle de Klechkowski : le chrome est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc d . Ce bloc venant après les deux colonnes du bloc s , il s'agit de la colonne $2 + 4 = 6$ du tableau périodique.

Le chrome est situé (période 4 ; colonne 6) dans la classification périodique.

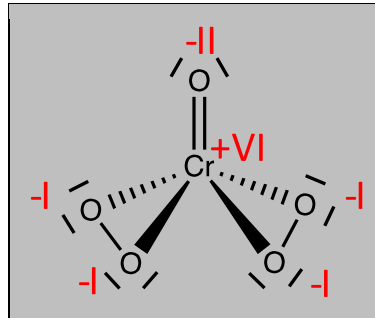
9) Le chrome possède **6 électrons de valence** (les 2 électrons des OA 4s, couche de n le plus élevé, ainsi que les 4 électrons de la sous-couche 3d incomplète).

Or le nombre d'oxydation maximal d'un élément correspond à la perte formelle de tous ses électrons de valence :

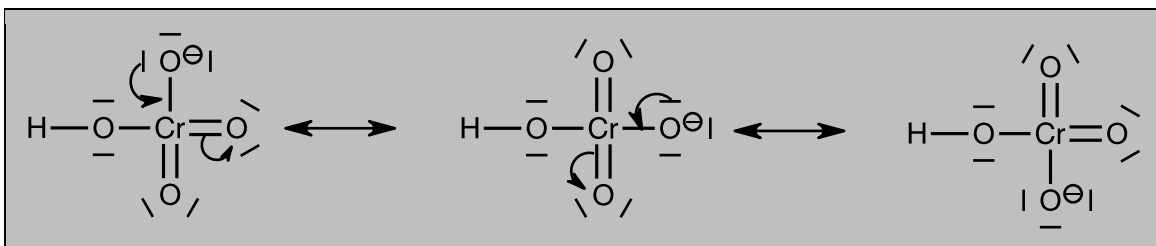
Le nombre d'oxydation maximal du chrome est donc : +VI.

10) Le nombre d'oxydation est la charge restant sur chaque atome si on attribue tous les électrons des doublets liants Cr-O à l'oxygène, plus électronégatif que Cr, et que les doublets des liaisons O-O sont partagés équitablement entre chaque atome O.

On trouve :



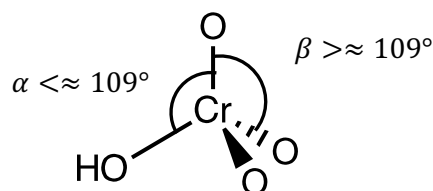
11) On écrit l'ion HCrO_4^- selon Lewis. Trois formules mésomères sont nécessaires, pour rendre compte de l'équivalence stricte des trois liaisons Cr-O terminales :



Ainsi, il y a quatre liaisons autour de Cr et celui-ci ne porte pas de doublet non liant. Le type VSEPR est donc AX_4E_0 . La géométrie est donc **tétraédrique**, avec des angles voisins de 109° .

On distingue toutefois deux types de liaisons :

- les trois liaisons Cr-O avec les O terminaux : liaisons de longueurs égales, parfaitement équivalentes, hybrides entre liaison simple et liaison double ;
- liaison Cr-OH, qui est une vraie liaison simple, donc plus longue et moins répulsive que les trois liaisons précédentes.



12) Dans HCrO_4^- : $n. o. (\text{O}) = -\text{II}$ pour tous les atomes d'oxygène, $n. o. (\text{H}^+) = +\text{I}$ et $n. o. (\text{Cr}) = +\text{VI}$.

Ainsi :

- le chrome est au $n. o. = +\text{VI}$ dans les réactifs et les produits de (R) ;
- l'hydrogène est au $n. o. = +\text{I}$ dans tous les réactifs et produits ;
- dans les **réactifs** de (R), il y a 4 atomes O de $n. o. = -\text{II}$ dans HCrO_4^- et 4 atomes O de $n. o. = -\text{I}$ (2 dans chaque molécule H_2O_2) ; dans les **produits** de (R), il y a également 4 atomes O de $n. o. = -\text{II}$ (un dans CrO_5 et les trois autres dans les molécules d'eau) et 4 atomes O de $n. o. = -\text{I}$ (dans CrO_5).

La réaction ne nécessite ainsi aucun changement de nombre d'oxydation :

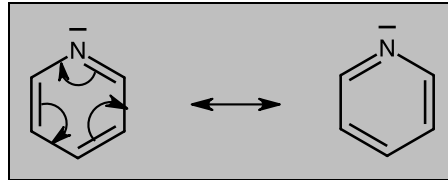
La réaction (R) n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

13) On rappelle tout d'abord que le rayon atomique décroît de gauche à droite dans une ligne du

tableau périodique, et de bas en haut dans une colonne. Ainsi, un atome d'oxygène (2^{ème} période, colonne 16) est bien plus petit qu'un atome de chrome (4^{ème} période, colonne 6). Il est donc cohérent que la liaison O-O soit nettement plus courte (144 pm) que les liaisons Cr-O (164 et 180 pm).

La différence de longueur entre les liaisons Cr-O s'interprète quant à elle par la multiplicité : la liaison double est plus courte (164 pm) que la liaison simple (180 pm).

14) Pour rendre compte de la quasi-égalité des longueurs des liaisons C-C, il faut rappeler que la pyridine est l'hybride des deux formules mésomères équivalentes suivantes :



II) Accumulateur nickel-cadmium

1) On attribue les nombres d'oxydation des différentes espèces :

n. o. de Cd	espèce
+II	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$
0	$\text{Cd}_{(s)}$

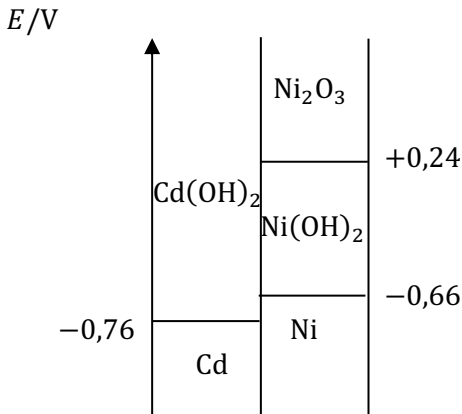
n. o. de Ni	espèce
+III	$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$
+II	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$
0	$\text{Ni}_{(s)}$

Comme toutes les espèces sont des corps condensés purs, toutes les frontières sont des **frontières d'existence**.

Le potentiel de chaque frontière est calculé en appliquant la loi de Nernst à chaque couple, qui traduit l'existence des deux solides simultanément ; on prend $[\text{HO}^-] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est la concentration de l'électrolyte dans l'accumulateur.

couple	demi-équation électronique	potentiel de la frontière
$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Cd}_{(s)}$	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^- = \text{Cd}_{(s)} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$E_{fr1} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \cdot \log\left(\frac{c^\circ}{[\text{HO}^-]}\right)^2$ = -0,76 V
$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}/\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)} + 2e^- + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = 2\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$E_{fr2} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \cdot \log\left(\frac{c^\circ}{[\text{HO}^-]}\right)^2$ = +0,24 V
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Ni}_{(s)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^- = \text{Ni}_{(s)} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$E_{fr3} = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \cdot \log\left(\frac{c^\circ}{[\text{HO}^-]}\right)^2$ = -0,66 V

D'où le diagramme demandé :



2) Les deux solides $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ étant présents à l'électrode de droite, le potentiel de celle-ci est celui de la frontière d'existence :

$$E_D = E_{fr2} = +0,24 \text{ V}$$

Les deux solides $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Cd}(\text{s})$ étant présents à l'électrode de gauche, le potentiel de celle-ci est celui de la frontière d'existence :

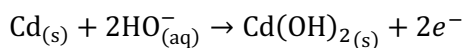
$$E_G = E_{fr1} = -0,76 \text{ V}$$

Par conséquent, la tension à vide de la pile vaut :

$$E_{pile} = E_D - E_G = +1,00 \text{ V}$$

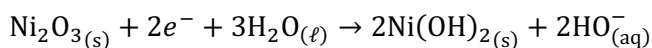
3) $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$ sont dans des **domaines d'existence disjoints**, ce qui signifie qu'ils ne peuvent exister simultanément.

4) Comme $E_G < E_D$, l'électrode de gauche est le pôle négatif de la pile. Lorsque la pile est en fonctionnement, c'est donc l'électrode de gauche qui débite des électrons dans le circuit extérieur. Il s'y produit donc la transformation :



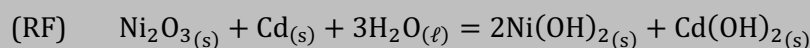
Cette transformation est une **oxydation** : **l'électrode de gauche est donc l'anode**.

Les électrons arrivent alors du circuit extérieur au pôle positif de la pile, qui est l'électrode de droite ; ils provoquent alors la transformation :

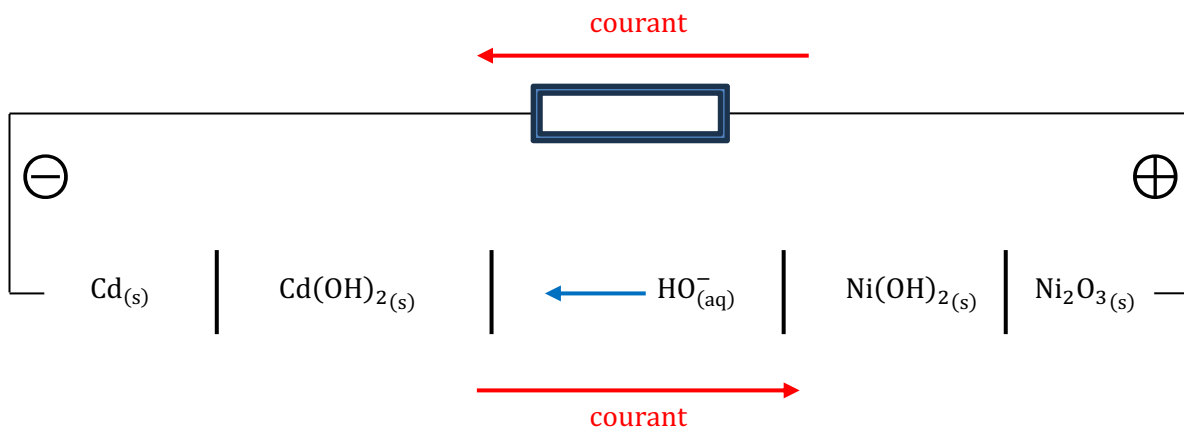


Cette transformation est une **réduction** : **l'électrode de droite est donc la cathode**.

L'équation de la réaction de fonctionnement s'obtient en ajoutant les deux équations précédentes afin d'éliminer les électrons :



5) Le courant électrique circule conventionnellement **dans le circuit extérieur** de la borne positive (Ni_2O_3) vers la borne négative (en cadmium). Le circuit étant fermé, le courant circule donc du cadmium vers Ni_2O_3 **à l'intérieur de la pile**, en particulier dans l'électrolyte. Les porteurs de charge HO^- étant négatifs, ils circulent dans le sens contraire du courant :



6) La caractéristique courant/tension d'une pile dépend de sa tension à vide et de caractéristiques internes telles que la cinétique des réactions aux électrodes, la résistance interne de l'électrolyte...

On peut remarquer que dans une telle pile :

- toutes les espèces des couples Ox/Red à chaque électrode sont des corps condensés purs, d'activité égale à 1 pendant tout le fonctionnement ;
- les ions HO^- ne sont pas dans l'équation (RF) : il s'en produit à droite et s'en consomme à gauche la même quantité, la concentration $[\text{HO}^-]$ est globalement constante dans l'électrolyte.

Ainsi, les valeurs E_D et E_G , et donc la tension à vide, sont invariables et la résistance interne de l'électrolyte est également constante.

7) Les deux réactifs de (RF) susceptibles de s'épuiser sont $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{Cd}_{(s)}$. Ces deux espèces étant en domaines d'existence disjoints dans le diagramme de la question 1, la transformation s'arrête *en théorie* à la **disparition totale** (rupture d'équilibre) du **réactif limitant**.

Quantités apportées :

$$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)} : n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1000}{2 \times 58,7 + 3 \times 16} \text{ mol} = 6,05 \text{ mol}$$

$$\text{Cd}_{(s)} : n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{500}{112,4} \text{ mol} = 4,45 \text{ mol}$$

Comme la stœchiométrie est de 1:1 dans (RF), on en déduit que le réactif limitant est $\text{Cd}_{(s)}$.

La pile s'arrête en théorie de fonctionner lorsque $\text{Cd}_{(s)}$ est totalement épuisé.

L'avancement de (RF) est alors égal à $\xi_{\max} = n_2 = 4,45 \text{ mol}$.

Un bilan de matière permet alors de déterminer :

- la quantité restante de $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$: $n_{1,f} = n_1 - \xi_{\max} = 1,6 \text{ mol}$, soit une masse $m_{1,f} = n_{1,f} \times M_1 = 265 \text{ g}$

- la quantité produite de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$: $2\xi_{\max} = 8,90 \text{ mol}$, soit une masse $8,90 \times (58,7 + 2 \times 16 + 2) \text{ g} = 825 \text{ g}$

- la quantité produite de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$: $\xi_{\max} = 4,45 \text{ mol}$, soit une masse $4,45 \times (112,4 + 2 \times 16 + 2 \times 1) \text{ g} = 651 \text{ g}$

En fin de vie, la pile ne comporte plus de cadmium et il reste 265 g de $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$.
La masse de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ a augmenté de 825 g et celle de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ de 651 g.

8) D'après les demi-équations aux électrodes, la pile débite 2 moles d'électrons par mole de cadmium consommé. Le nombre d'électrons qui circule pendant la durée de vie de la pile est donc de

$2 \times \xi_{max} = 8,90$ mol. En multipliant par la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons, $1\mathcal{F} = e \times \mathcal{N}_a = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), on en déduit la charge débitée par la pile pendant son fonctionnement, c'est-à-dire sa capacité :

$$Q = (2 \times \xi_{max}) \times \mathcal{F} = 8,6 \cdot 10^5 \text{ C} = 8,6 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{s}$$

Pour convertir en A·h on divise par $3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}$:

La capacité de la pile est de $Q = 238 \text{ A} \cdot \text{h}$.

9) Le but de la recharge est de forcer la réaction (RF) à se dérouler dans le sens inverse.

Pour cela, il faut remplacer le récepteur par un générateur extérieur :

- dont **le pôle – est branché sur l'électrode de gauche**, afin que le générateur fournisse des électrons pour provoquer : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)} + 2\text{HO}^-_{(aq)}$. Cette réaction est une réduction ; en charge, l'électrode de gauche est maintenant la **cathode** ;

- dont **le pôle + est branché sur l'électrode de droite**, afin que le générateur attire des électrons pour provoquer : $2\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_{3(s)} + 2e^- + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Cette réaction est une oxydation ; en charge, l'électrode de droite est maintenant l'**anode**.

10) Pour reconstituer la quantité de cadmium initiale, il faut apporter exactement le même nombre d'électrons qu'il n'en a été débité lors de la décharge. La charge Q calculée à la question 8 doit donc être fournie par le générateur extérieur. Celui-ci débitant un courant d'intensité I , on en déduit la durée de charge :

$$t = \frac{Q}{I} = 4,3 \cdot 10^4 \text{ s} = 11,9 \text{ h}$$

La durée de recharge complète de cet accumulateur est de 11,9 heures.