

Devoir Surveillé n°3 - PTSI - 15 Janvier

Thèmes : Chimie des solutions - Électronique - Durée : 4h

Consignes :

- L'usage de la calculatrice est interdit.
- Un résultat d'application numérique **ne doit pas** contenir d'opérations ou de fonctions (fraction, racine, logarithme, etc.) et sera **compté comme faux** s'il en contient. Le nombre de chiffres significatifs peut être de un ou deux en fonction des cas.
- Les expressions littérales seront encadrées, et les applications numériques soulignées. **Une application numérique sans unité sera considérée fautive.**
- Les parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre de votre choix mais devront être restituées dans l'ordre de l'énoncé.
- Si vous constatez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, indiquez le sur votre copie. Vérifiez tout de même que l'erreur ne provient pas de vous (homogénéité, ordre de grandeur, etc.).

Chimie

1 Accumulateur cadmium-nickel (e3a)

Parmi les piles rechargeables présentes sur le marché, figurent les accumulateurs Ni – Cd.

Pour tout ce qui suit, la température est constante, égale à 25°C.

1. Écrire pour chaque élément, Ni et Cd, les demi-équations électroniques. Identifier les oxydants et les réducteurs.
2. Placer sur une échelle les potentiels standards E° de chaque couple et en déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction thermodynamiquement favorisée.

On réalise une pile électrochimique en mettant en contact, grâce à un pont salin, deux demi-piles constituées d'une électrode métallique trempant dans un bécher contenant une solution ionique associée au métal de l'électrode (figure 1).

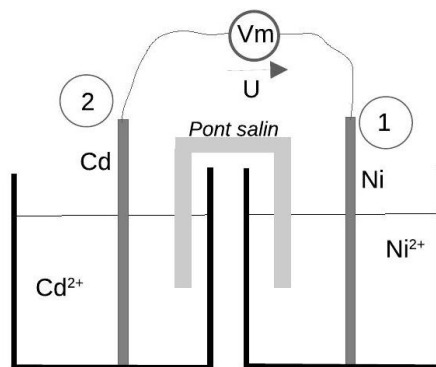


FIGURE 1 – Pile Ni – Cd

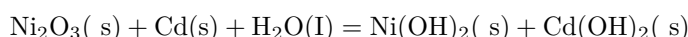
La concentration en espèces ioniques est $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la demi-pile associée à Ni et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la demi-pile associée à Cd. Chaque bécher contient $V = 100 \text{ mL}$ de solution.

3. Dans le cas de la pile Ni-Cd étudiée, préciser l'électrode portant le rôle d'anode et indiquer la polarité de la pile. Calculer les potentiels d'électrode E_1 et E_2 , ainsi que la différence de potentiel U mesurée par un voltmètre idéal lorsque la pile ne débite pas.

On remplace le voltmètre par une résistance R , à travers laquelle la pile débite avec une intensité électrique constante $i = 50 \text{ mA}$.

4. Préciser, en justifiant, le sens de l'intensité i du courant électrique.
5. Que valent les potentiels d'électrode quand la pile cesse de débiter ? Quelle est alors la composition de chaque bécher ?
6. Évaluer la durée de fonctionnement de la pile.

Dans la pratique, la pile fonctionne en milieu basique. L'équation de la réaction observée s'écrit, sans que soient précisés les nombres stœchiométriques :



7. Définir un milieu basique.
8. Déterminer les nombres d'oxydation des éléments Ni et Cd dans les espèces les contenant. En déduire les coefficients stœchiométriques pour ajuster l'équation de la réaction ci-dessus.

2 À propos de l'élément calcium (d'après ENSTIM)

Le calcium est un élément relativement abondant tant dans l'écorce terrestre que dans les êtres vivants. Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux propriétés chimiques de l'élément et à son abondance, pour ensuite étudier une technique de dosage des ions calcium dans une eau.

La majorité des questions de cette partie sont indépendantes. Les données numériques nécessaires aux applications numériques sont rassemblées à la fin de la partie.

Abondance et propriétés de l'élément calcium

9. L'élément calcium appartient à la deuxième colonne du tableau périodique. Quel est le nombre d'oxydation maximal de cet élément ? Quel nom porte cette colonne ?

Dans un cristalliseur rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristalliseur rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux.

10. Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale ?
11. Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale en milieu basique.

Étude de la dureté d'une eau

L'eau contient un certain nombre d'ions, dont les ions calcium et magnésium. On appelle «dureté d'une eau» la grandeur sans dimension d définie en fonction des concentrations molaires en ions calcium et magnésium (exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par la relation suivante :

$$d = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{1,0 \cdot 10^{-4}}$$

L'eau est considérée comme dure si $d \geq 30$.

Mise en évidence de la présence d'ions calcium

Les ions calcium Ca^{2+} forment avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un précipité blanc d'oxalate de calcium de produit de solubilité K_{s0} .

12. Écrire l'équation traduisant la formation du précipité d'oxalate de calcium. À quelle condition sur les concentrations molaires initiales des différents ions y a-t-il précipitation ?

Une eau dure possède une concentration molaire en ions calcium $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

13. Quel volume minimal V_m d'une solution d'oxalate d'ammonium à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ faut-il verser dans un tube à essais contenant $V_0 = 10 \text{ mL}$ de cette eau pour voir apparaître le précipité (en négligeant la dilution) ? Conclure sur la pertinence d'un test à l'oxalate d'ammonium pour mettre en évidence qualitativement la présence d'ions calcium dans une solution.

L'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est en fait une dibase intervenant dans les couples de l'acide éthanedioïque $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{p}K_1 = 1,3$ et $\text{p}K_2 = 4,3$).

14. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques associés à l'acide éthanedioïque.
15. Au pH d'une eau usuelle, l'ion oxalate est-il bien l'espèce majoritaire ? Justifier votre réponse.

Dosage des ions calcium et magnésium

On utilise un dosage complexométrique par l'EDTA, dans un milieu tamponné¹ à $\text{pH} = 9$ par une solution ammoniacale. On dose les deux ions simultanément selon le protocole suivant :

- Pipeter exactement $V_{eau} = 50 \text{ mL}$ de l'eau étudiée et l'introduire dans un erlenmeyer de 150 mL .
- Ajouter une solution d'ammoniac à $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à atteindre $\text{pH} = 9$.
- Ajouter un peu de noir Eriochrome T (NET) de telle sorte que la solution soit colorée de manière soutenue tout en laissant encore la lumière traverser la solution.
- Doser la solution obtenue par l'EDTA à $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent est repéré par le changement de couleur de la solution. On repère pour l'expérience ainsi réalisée $V_1 = 10,7 \text{ mL}$.

L'EDTA (ou éthylène diammine tétracétate) est une tétrabase, notée Y^{4-} , associée au tétracide H_4Y . À $\text{pH} = 9$, Y^{4-} est la forme majoritaire.

Le NET donne en présence d'ions Mg^{2+} une coloration rouge due à la formation d'un complexe coloré. En l'absence d'ions Mg^{2+} , et dans le domaine de pH considéré, la couleur d'une solution contenant du NET est bleue. On supposera que l'eau étudiée contient suffisamment d'ions Mg^{2+} pour que le changement de couleur serve d'indication de dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} .

1. Solution dont le pH varie peu par ajout de base ou d'acide.

16. Faire un schéma clair et annoté du dispositif mis en œuvre pour le dosage.
17. Écrire les équations de complexation (l'espèce formée est un ion) des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA.
18. Exprimer, à l'équivalence, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eau}}$ en fonction de C_1, V_1 et V_{eau} . Faire ensuite l'application numérique.
19. Calculer d relative à l'eau étudiée et conclure quant à sa dureté.

Dosage sélectif des ions Ca^{2+}

Sur un nouvel échantillon d'eau de $V_{\text{eau}} = 50 \text{ mL}$, on ajoute de la soude à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à $\text{pH} = 12$ environ. On ajoute un peu de NET et on dose l'échantillon par l'EDTA comme précédemment. On mesure un nouveau volume équivalent $V_2 = 4,3 \text{ mL}$. Afin de justifier le choix du pH auquel ce nouveau dosage a lieu, on se propose d'établir un diagramme d'existence des deux précipités en fonction du pH.

On considère une solution pour laquelle $[\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{Mg}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume de la soude pour rendre la solution de plus en plus basique.

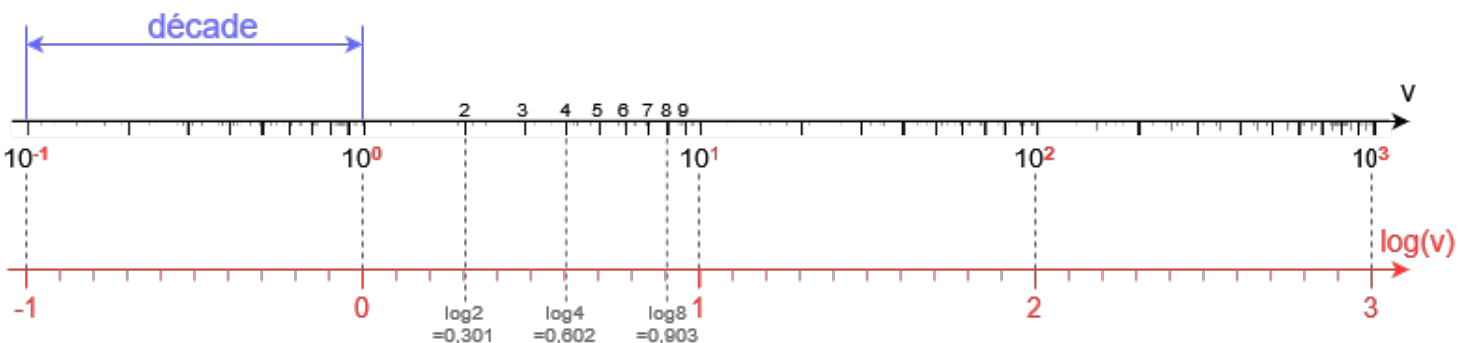
20. Déterminer les pH d'apparition des deux précipités $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. Porter les résultats sur un axe de pH.
21. Justifiez que l'on puisse déterminer $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}}$ seul pour l'eau étudiée puis faire l'application numérique.

Données

Constante d'Avogadro :
 $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfaits :
 $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Charge de l'électron :
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 Faraday :
 $1\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Potentiels standard redox :
 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : E_1^\circ = -0,25 \text{ V}$
 $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} : E_2^\circ = -0,40 \text{ V}$

Numéro atomique du calcium : $Z = 20$
 Phénolphtaléine :
 — zone de virage : $\text{pH} = 8$ à 10
 — coloration forme acide : incolore
 — coloration forme basique : rose
 Couples rédox :
 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})/\text{Ca}(\text{s})$
 $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:
 Ca : 40
 P : 31
 O : 16
 Produits de solubilité :
 $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \quad \text{pK}_{\text{S}0} = 9$
 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})} \quad \text{pK}_{\text{S}1} = 5$
 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})} \quad \text{pK}_{\text{S}2} = 11$



Physique

3 Répéteur vidéo

Dans le domaine de la transmission de signaux vidéos, la norme impose d'utiliser des résistances d'entrée et de sortie égales à 75Ω . Cela permet d'imposer que l'amplitude crête à crête des signaux garde sa valeur nominale de 1 V , nécessaire à une bonne transmission de l'information.

On considère dans cet exercice un répéteur, c'est-à-dire un bloc fonctionnel reproduisant un signal identique à celui qu'il reçoit. Le schéma équivalent d'une de ses voies de sortie se compose d'une source idéale de tension de valeur notée E , en série avec une résistance notée R valant 75Ω .

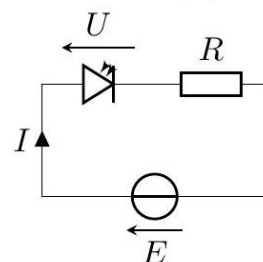
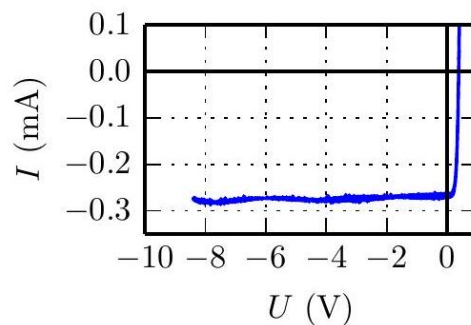
22. Proposer un schéma équivalent à la voie de sortie d'un répéteur connecté à un écran assimilé à une résistance de 75Ω .
23. En déduire la valeur à donner à E afin que la tension à l'entrée de l'écran ait pour amplitude 1 V .
24. Pour tester le bon fonctionnement d'une des voies du répéteur, un réparateur débranche la sortie correspondante et la connecte à un voltmètre. Quel est l'ordre de grandeur de la résistance interne d'un Voltmètre? Quelle sera la valeur de tension mesurée? Comment procéder pour observer une tension d'amplitude égale à celle de la tension d'entrée de l'écran?

4 Point de fonctionnement d'une photodiode (source : É. Thibierge)

Une photodiode est un récepteur de lumière qui se comporte lorsqu'il est éclairé comme une diode montée en parallèle d'une source de courant. Le courant fourni dépend de l'éclairement lumineux reçu par la photodiode. La caractéristique courant-tension $I = f(U)$ de la photodiode tracée ci-contre est mesurée en convention récepteur en l'éclairant avec une lampe halogène.

La photodiode est ensuite montée en série avec une résistance $R = 10\text{k}\Omega$ et un générateur de force électromotrice $E = -4\text{ V}$, dans un montage dit à résistance de charge.

25. Trouver le point de fonctionnement du montage, c'est-à-dire la valeur de la tension U aux bornes de la photodiode et du courant I la traversant.



5 Lampe de poche

On étudie le circuit électrique d'une lampe de poche. Il s'agit d'une ampoule, alimentée par deux piles de tension à vide $E = 1,5\text{ V}$ et de résistance interne $r = 5,0\Omega$. L'ampoule est un dipôle non linéaire complexe à étudier que nous modéliserons en première approximation comme une résistance R .

25. Faire un schéma du circuit équivalent. Représentez les piles comme un seul générateur de Thévenin.
26. Donner l'expression de la puissance dissipée \mathcal{P} par l'ampoule (produit de la tension à ses bornes par le courant la traversant en convention récepteur) en fonction de r , R et E .

On souhaite que cette puissance dissipée par R soit maximale (pour maximiser l'éclairage). Les caractéristiques de la pile sont fixées, mais on peut en revanche choisir l'ampoule à utiliser et donc la valeur de R .

27. Montrer qu'il existe une valeur de R , que l'on exprimera en fonction de r , qui maximise la puissance dissipée \mathcal{P} par l'ampoule et donner l'expression de ce maximum. Indication : il faut considérer la puissance comme une fonction de R : $\mathcal{P} = f(R/2r)$, et étudier le maximum de f comme en mathématique.

On admet que la réponse à la question précédente est $R = 2r$ et on garde ce choix.

28. Pour un fonctionnement pendant une heure : Quelle est l'énergie délivrée par une seule pile? Quelle est la charge débitée par une seule pile?
29. Combien de temps la lampe peut-elle fonctionner si on utilise deux piles AAA de capacité 1250 mAh chacune?