

DS5 : Chimie

Durée : 4h. Les calculatrices sont autorisées. Le devoir est probablement trop long pour être terminé, faites-en le maximum.

Exercice 1 : LE TITANE

Le dioxyde de titane est un solide minéral largement utilisé dans des domaines variés de l'industrie. Sa principale application (> 90 %) concerne les peintures auxquelles il apporte, comme pigment, une couleur blanche très lumineuse.

I – L'élément titane

1. Écrire la configuration électronique du titane.
2. Pourquoi l'ion Ti^{4+} possède une grande stabilité ?
3. Compte tenu de la valeur de la masse atomique de l'élément titane, quel est le nombre de neutrons de son isotope majoritaire dans la nature ? Décrire de quoi est constitué le noyau de cet isotope.

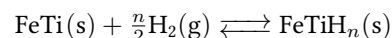
II – Le titane métallique

Au-dessus de 880 °C environ, le titane métallique cristallise dans le système cubique centré, noté Ti_β .

4. Représenter la maille de la structure du titane- β .
5. Combien la maille comporte-t-elle en propre d'atomes de titane ?

III – Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure

On souhaite utiliser un cristal de FeTi pour stocker le dihydrogène à l'état condensé sous forme d'hydrure. Le dihydrogène est alors absorbé par un solide. Nous prendrons ici l'exemple de l'absorption du dihydrogène par l'alliage FeTi selon la réaction :



L'alliage FeTi a une maille cubique simple avec un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube. Les atomes d'hydrogène viennent se loger au centre de chaque face.

6. Représenter la maille ainsi décrite.
7. Dénombrer le nombre d'atomes de chaque espèce à l'intérieur de la maille.
8. En déduire la formule de l'hydrure FeTiH_n lorsqu'un atome H occupe le centre de chaque face.

Il s'agit du maximum théorique d'hydrogène que l'on peut insérer dans le réseau cristallin. En réalité, la formule de l'hydrure est $\text{FeTiH}_{1,9}$. Il n'y a que 1,9 atomes d'hydrogène par atome de fer.

9. Quelle masse d'alliage doit-on utiliser pour stocker les 5 kg de H_2 nécessaires à rouler 500 km ?
10. La masse volumique de l'alliage FeTi est égale à 6530 kg m^{-3} . Calculer le volume de réservoir nécessaire aux 500 km d'autonomie.
11. Commenter par rapport aux solutions classiques de stockage d'essence. Que dire de la sécurité et de la praticité d'un tel dispositif par rapport aux stockages sous forme gazeuse ?

Données :

- Numéros atomiques : $Z(\text{Ti}) = 22$, $Z(\text{H}) = 1$
- Masses molaires : $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

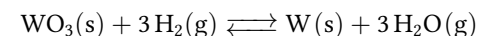
Exercice 2 : REPRÉSENTATIONS DE LEWIS

Pour les molécules et les ions suivants donner la configuration électronique de chacun de ses atomes (ne pas faire plusieurs fois le même atome !), puis donner la représentation de Lewis de la molécule ou de l'ion. On indiquera le nombre d'électrons de valence, et le nombre de doublets et on pensera à faire apparaître les charges formelles.

1. Eau : H_2O
2. Dioxyde de carbone : CO_2
3. Monoxyde de carbone : CO
4. Chlorure de carbonyle : COCl_2
5. Ion amonium : NH_4^+
6. Cyanure : CN^-
7. Chlorite : ClO_2^-

Exercice 3 : ÉLABORATION D'UNE POUDRE DE TUNGSTÈNE

L'élément tungstène de symbole W est toujours combiné à de l'oxygène dans les minerais où il est présent. La dernière étape d'élaboration du tungstène conduit à faire réagir le trioxyde de tungstène WO_3 avec du dihydrogène (H_2) à 1173 K selon l'équation :



de constante d'équilibre $K_a = 2,9$

Une enceinte de volume $V = 1 \ell$ portée à 1173 K contient une masse $m = 1,93 \text{ g}$ de trioxyde de tungstène et du dihydrogène à la pression initiale $p = 10^5 \text{ Pa}$.

L'équation des gaz parfaits est rappelée en fin d'énoncé.

1. Calculer les quantités de matière initiales.
2. Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial.
3. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

La même enceinte de volume $V = 1 \ell$ portée à 1173 K, contient une masse $m = 1,93 \text{ g}$ de trioxyde de tungstène, $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'eau et $9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de dihydrogène.

4. Dans quel sens évolue spontanément le système ?
5. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

La même enceinte de volume $V = 1 \ell$ portée à 1173 K contient une masse $m = 1,93 \text{ g}$ de trioxyde de tungstène, $9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'eau et $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de dihydrogène.

6. Dans quel sens évolue spontanément le système ?
7. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

Données : $M(\text{W}) = 184 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$.

Exercice 4 : DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE

On dose 10 ml d'une solution d'ammoniaque NH_3 de concentration C_b inconnue par une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) de concentration $C_a = 0,10 \text{ mol } \ell^{-1}$. Les molécules de NH_3 réagissent avec les ions H_3O^+ pour former des ions NH_4^+ et de l'eau H_2O .

On place un volume $V_b = 10 \text{ ml}$ de la solution d'ammoniaque dans un bécher, l'acide chlorhydrique est versé dans ce bécher à l'aide d'une burette. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité σ de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume V_a d'acide chlorhydrique versé.

On rappelle que la conductivité a pour expression

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

où C_i est la concentration de l'ion i et λ_i la conductivité molaire ionique de l'espèce chimique i .

Le tableau ci-dessous donne les conductivités molaires ioniques de différents ions à 298 K :

Ions	H_3O^+	NH_4^+	Cl^-	HO^-
$\lambda_i \text{ (mS.m}^2\text{mol}^{-1}\text{)}$	34,98	7,34	7,63	19,92

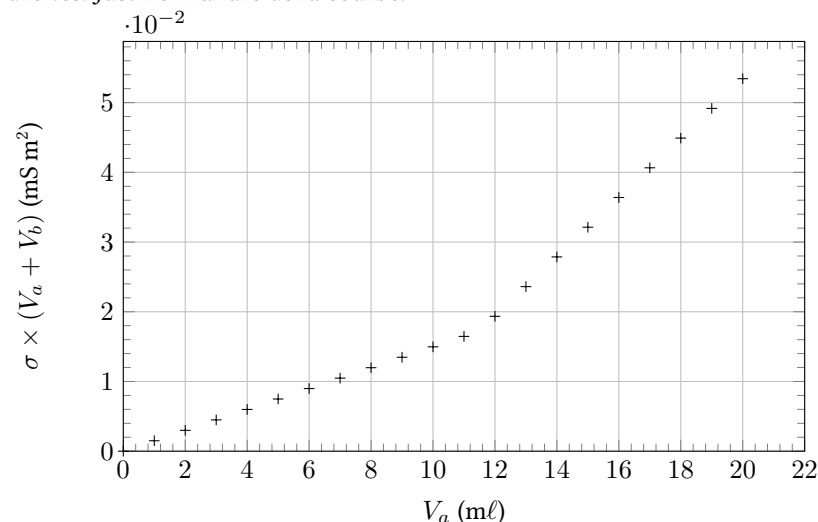
1. Écrire la réaction de dosage.
2. Définir l'équivalence. Quelle relation entre C_a , C_b , V_a et V_b a-t-on à l'équivalence ?
3. Pourquoi NH_3 ne figure-t-il pas dans le tableau ?
4. Montrer qu'avant l'équivalence, la conductivité de la solution est donnée par

$$\sigma(V_a) = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

5. Montrer qu'après l'équivalence, la conductivité de la solution est donnée par

$$\sigma(V_a) = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + (\lambda_{\text{NH}_4^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_a V_{eq}}{V_a + V_b}$$

6. La courbe $\sigma \times (V_a + V_b)$ en fonction de V_a est représentée sur la figure ci-dessous. On s'affranchit ainsi du phénomène de dilution et on obtient des portions de droites. Justifier l'allure de la courbe.



7. Dédurre de la courbe le volume équivalent puis la concentration inconnue C_b .

Exercice 5 : RÉACTION EN PHASE GAZEUSE

À 250 °C, la constante d'équilibre de la réaction $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ vaut $K = 1,78$. Dans un récipient de volume constant $V = 12 \ell$, on introduit les quantités de matières suivantes : $n_{\text{PCl}_5} = 0,10 \text{ mol}$, $n_{\text{PCl}_3} = 0,20 \text{ mol}$ et $n_{\text{Cl}_2} = 0,30 \text{ mol}$.

1. Déterminer les pressions partielles des différents gaz dans l'enceinte. On considérera qu'ils se comportent comme des gaz parfaits. (La loi des gaz parfaits est rappelée à la fin de l'énoncé)

- Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.
- Montrer que cet état n'est pas un état d'équilibre et prévoir le sens d'évolution.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction en faisant apparaître l'état initial et l'état d'équilibre. L'avancement est noté x .
- Pourquoi peut-on affirmer que $-0,20 \text{ mol} < x < 0,10 \text{ mol}$.
- Déterminer le nombre de moles de pentachlorure de phosphore (PCl_5) à l'équilibre.

Exercice 6 : SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

La synthèse du méthanol est possible selon l'équilibre homogène en phase gazeuse : $\text{CO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$. Dont la constante d'équilibre à la température $T = 500 \text{ K}$ est $K = 8 \times 10^{-3}$.

Dans une enceinte, on introduit 3 moles de CO et 5 moles de H_2 .

- Établir un tableau d'avancement.
- Si on suppose que le volume du réacteur est constant, quelle valeur du volume faut-il imposer pour convertir 80 % de la quantité initiale de CO en méthanol ?
- Si l'on suppose que la pression totale est constante, quelle doit-être sa valeur pour que 80 % de la quantité initiale de CO soit convertie en méthanol ?
- On part cette fois d'un mélange initial de 2 mol de CO, 1 mol de H_2 et 1 mol de CH_3OH . La pression totale initiale étant de 10 bar, dans quel sens la réaction va-t-elle se produire ?

Équation d'état des gaz parfaits :

$$p_i V = n_i R T$$

- p_i : pression partielle du gaz i (en Pa)
- V : volume du gaz (en m^3)
- n_i : quantité de matière du gaz (en mol)
- $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- T : température (en K)