

## DS5 : Chimie – corrigé

### 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.

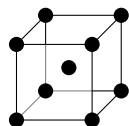
#### I – L'élément titane

1.  $[_{22}\text{Ti}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
2. L'ion  $\text{Ti}^{4+}$  est très stable car il possède la configuration électronique d'un gaz noble (Ne).
3. La masse molaire du Ti est de 47,9 g/mol soit environ 48 g/mol. Donc l'isotope majoritaire doit posséder 48 nucléons, soit 22 protons et 26 neutrons.

#### II – Le titane métallique

Au-dessus de 880 °C environ, le titane métallique cristallise dans le système cubique centré, noté  $\text{Ti}_\beta$ .

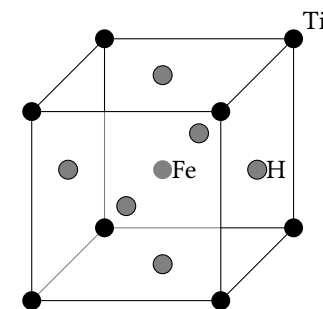
4. Maille du  $\text{Ti}-\beta$  :



5. Une maille comporte  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes de titane.

#### III – Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydruure

6. Représenter la maille ainsi décrite.
7. Maille de  $\text{FeTiH}_n$  :



8. Dans la maille il y a :
  - 1 atome de Fe ;
  - $8 \times \frac{1}{8} = 1$  atome de Ti ;
  - $6 \times \frac{1}{2} = 3$  atome de H.
9. On obtient donc la formule  $\text{FeTiH}_3$
10. Pour stocker une masse  $m(\text{H}_2)$  de dihydrogène, on doit stocker  $n(\text{H}) = \frac{2m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}$  moles d'hydrogène, et il faut donc  $n = \frac{n(\text{H})}{1.9}$  mailles d'alliage. La masse d'alliage nécessaire est donc

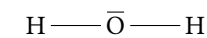
$$m(\text{FeTi}) = n \times M(\text{FeTi}) = \frac{2m(\text{H}_2)}{1.9M(\text{H}_2)} M(\text{FeTi}),$$

avec  $M(\text{FeTi}) = 103,7 \text{ g/mol}$ , on trouve  $m(\text{FeTi}) = 272,9 \text{ kg}$

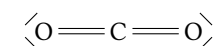
11. Le volume du réservoir nécessaire est  $V = \frac{m}{\rho} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 42 \text{ l}$
12. La masse du "réservoir" est plus importante que la masse d'un réservoir d'essence classique, mais le volume occupé est plus faible. Les valeurs numériques obtenues sont largement acceptables pour une voiture classique.

### Exercice 2 : REPRÉSENTATIONS DE LEWIS

1.  $[_1\text{H}] = 1s^1$ ,  $[_8\text{O}] = 1s^2 \underbrace{2s^2 2p^4}_{\text{valence}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  possède 8 électrons de valence donc 4 doublets.



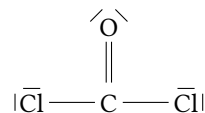
2.  $[_6\text{C}] = 1s^2 \underbrace{2s^2 2p^2}_{\text{valence}}$ .  $\text{CO}_2$  possède 16 électrons de valence, donc 8 doublets



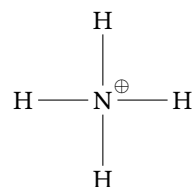
3. CO 12 électrons de valence, 6 doublets.



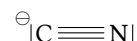
4.  $[\text{}_{17}\text{Cl}] = 1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{valence}}$  COCl<sub>2</sub> possède 24 électrons de valence, donc 12 doublets.



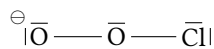
5.  $[\text{}_{7}\text{N}] = 1s^2 \underbrace{2s^2 2p^3}_{\text{valence}}$ . L'ion amonium possède 8 électrons de valence donc 4 doublets :



6. CN<sup>-</sup> possède 10 électrons de valence donc 5 doublets



7. ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> possède 20 électrons de valence, donc 10 doublets.



### Exercice 3 : ÉLABORATION D'UNE POUDRE DE TUNGSTÈNE

- $n(\text{WO}_3) = \frac{m(\text{WO}_3)}{M(\text{WO}_3)} \approx 8,32 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .  $n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} \approx 1,03 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .
- À l'instant initial, il n'y a pas de produits, le quotient réactionnel est donc nul  $Q = 0$ .
- On fait un tableau d'avancement :

	WO <sub>3</sub> (s)	+	3 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	W(s)	+	3 H <sub>2</sub> O(g)
E.I.	$n_0$		$n_1$		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_f$		$n_1 - 3\xi_f$		$\xi_f$		$3\xi_f$

À l'équilibre, on a

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^3}{p(\text{H}_2)^3} = \left( \frac{3\xi_f}{n_1 - 3\xi_f} \right)^3 \quad \text{soit} \quad \xi_f = \frac{\sqrt[3]{K} n_1}{3(1 + \sqrt[3]{K})} \approx 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

À l'équilibre on a donc :

- $n(\text{WO}_3) = 6,31 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(\text{H}_2) = 4,23 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(\text{W}) = 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(\text{H}_2\text{O}) = 6,04 \times 10^{-3} \text{ mol}$

4. On calcule le quotient réactionnel à l'instant initial :

$$Q = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^3}{n(\text{H}_2)^3} \approx 0,17 < K$$

Donc le système évolue dans le sens de fabrication des produits.

5. De la même manière que dans la question 3, on trouve

$$\xi_f = \frac{\sqrt[3]{K} n_1 - n_2}{1 + \sqrt[3]{K}} \approx 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

où  $n_2$  est la quantité de matière initiale de H<sub>2</sub>O. À l'équilibre on a donc :

- $n(\text{WO}_3) = 7,24 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(\text{H}_2) = 5,77 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(\text{W}) = 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(\text{H}_2\text{O}) = 8,23 \times 10^{-3} \text{ mol}$

6. On calcule le quotient réactionnel, on trouve :

$$Q = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^3}{n(\text{H}_2)^3} \approx 91,12 > K$$

Donc le système évolue dans le sens de fabrication des réactifs.

7. Comme il n'y a pas de tungstène solide à l'instant initial, la réaction ne pourra pas se faire et l'état final sera le même que l'état initial. On ne pourra pas atteindre l'équilibre.

### Exercice 4 : DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE

- $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- À l'équivalence, la quantité de matière d'acide versé est égale à la quantité de matière de base présente dans la solution. On a alors

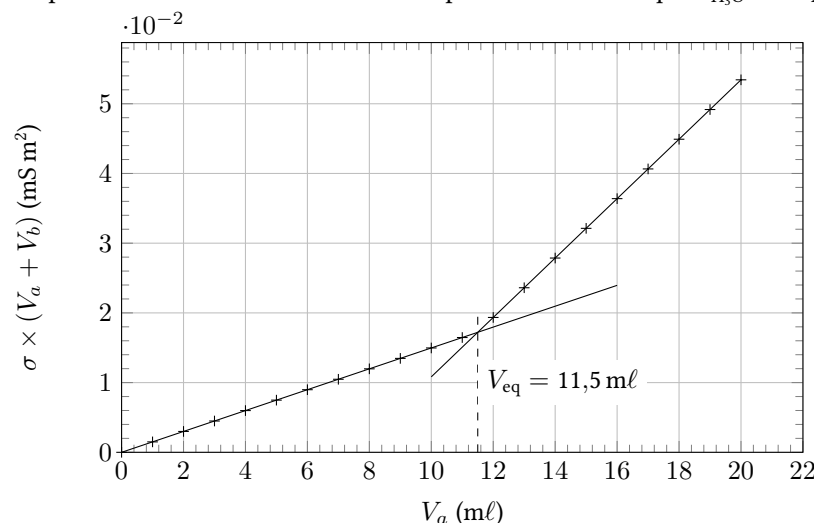
$$C_a V_{\text{eq}} = C_b V_b$$

3. NH<sub>3</sub> ne figure pas dans le tableau car ça n'est pas un ion et il ne conduit donc pas le courant électrique.

4. Avant l'équivalence, la quantité d'ions  $\text{NH}_4^+$  présents en solution est égale à la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  versés soit  $n_{\text{NH}_4^+} = C_a V_a = n_{\text{Cl}^-}$ . La conductivité de la solution est donc :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \\ &= \lambda_{\text{NH}_4^+} \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}\end{aligned}$$

- 5.
6. Les deux formules précédentes montrent que  $\sigma \times (V_a + V_b)$  est une fonction affine de  $V_a$  avant et après l'équivalence. Avant l'équivalence, la pente de la droite est  $(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) C_a$ . Et après l'équivalence, la pente de la droite est  $(\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) C_a$ . Les pentes des droites observées est compatible avec le fait que  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > \lambda_{\text{NH}_4^+}$ .



7. Sur la courbe, le changement de pente intervient à  $V_{\text{eq}} = 11,5 \text{ ml}$ , ce qui correspond à une concentration  $C_b = C_a \frac{V_{\text{eq}}}{V_b} = 1,15 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ .

### Exercice 5 : RÉACTION EN PHASE GAZEUSE

1. Les pressions partielles des différents gaz sont données directement par la loi des gaz parfaits :

$$\begin{aligned}- p_{\text{PCl}_5} &= \frac{n_{\text{PCl}_5} RT}{V} = 3,6 \times 10^4 \text{ Pa} \\ - p_{\text{PCl}_3} &= \frac{n_{\text{PCl}_3} RT}{V} = 7,2 \times 10^4 \text{ Pa} \\ - p_{\text{Cl}_2} &= \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{V} = 10,9 \times 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

2. La constante d'équilibre s'écrit comme :

$$K = \frac{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)/p_0 \times p_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)/p_0}{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_5)/p_0} = \frac{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)p_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) \times p_0}$$

3. On calcule le quotient réactionnel dans l'état initial :

$$Q = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5} \times p_0} = 2,17 > K$$

Donc la réaction évolue dans le sens de formation des réactifs (vers la gauche).

4. Tableau d'avancement :

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
E.I.	0,10		0,20		0,30
E.F.	$0,10 - x$		$0,20 + x$		$0,30 + x$

5. Un avancement négatif signifie que les produits sont consommés, dans ce cas,  $\text{PCl}_3$  serait épuisé en premier, on peut donc dire que  $x > -0,20 \text{ mol}$ . Un avancement positif indique que  $\text{PCl}_5$  est consommé et on ne pourra pas en consommer plus de  $0,10 \text{ mol}$ . On a donc bien  $-0,20 \text{ mol} < x < 0,10 \text{ mol}$ .

6. À l'équilibre, on a

$$K = \frac{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)p_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}{p_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) \times p_0} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{PCl}_3)n_{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}{n_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) \times \frac{p_0 V}{RT}} = \frac{(0,2 + x)(0,3 + x)}{(0,1 - x) \times 0,276} = 1,78$$

qui possède deux solutions négatives :  $x_1 \simeq -0,011 \text{ mol}$  et  $x_2 \simeq -0,98 \text{ mol}$ . La seconde solution est en contradiction avec la question précédente, on conserve donc  $x_1 \simeq -0,011 \text{ mol}$ . Donc on obtient  $n_{\text{eq}}(\text{PCl}_5) = 0,1 - x_1 = 0,11 \text{ mol}$ .

### Exercice 6 : SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

1. Tableau d'avancement :

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$2 \text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
E.I.	3		5		0
E.F.	$3 - \xi_f$		$5 - 2\xi_f$		$\xi_f$

2. À l'équilibre, on peut écrire la relation :

$$K = \frac{p_0^2 p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO})p(\text{H}_2)^2} = \left( \frac{p_0 V}{RT} \right)^2 \frac{\xi_f}{(3 - \xi_f)(5 - 2\xi_f)^2}$$

Si 80 % de la quantité de CO est convertie, il en reste 20 % à l'équilibre et on a  $(3 - \xi_f) = 0,2 \times 3$  donc  $\xi_f = 2,40 \text{ mol}$ . Le volume nécessaire est donné par l'équation précédente :

$$V = \frac{RT}{p_0} \sqrt{\frac{K(3 - \xi_f)(5 - 2\xi_f)^2}{\xi_f}} \simeq 0,37 \text{ l}$$

3. À l'équilibre, la quantité totale d'espèces gazeuses est  $n_{tot} = 3 - \xi_f + 5 - 2\xi_f + \xi_f = 8 - 2\xi_f$ . La formule des gaz parfaits donne pour l'ensemble  $p_{tot}V = n_{tot}RT$  donc  $\frac{V}{RT} = \frac{8-2\xi_f}{p_{tot}}$ . En substituant cette expression dans l'équation donnant  $K$  on obtient :

$$K = \left( \frac{p_0}{p_{tot}} \right)^2 \frac{\xi_f(8-2\xi_f)^2}{(3-\xi_f)(5-2\xi_f)^2} \quad \text{soit} \quad p_{tot} = p_0 \sqrt{\frac{\xi_f(8-2\xi_f)^2}{K(3-\xi_f)(5-2\xi_f)^2}}$$

On trouve alors  $p_{tot} \simeq 3,58 \times 10^7$  Pa

4. On calcule le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{p_0^2 p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO})p(\text{H}_2)^2} = \left( \frac{p_0 V}{RT} \right)^2 \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{CO})n(\text{H}_2)^2}$$

on sait également que la pression initiale totale est  $p_{tot} = 10 \text{ bar} = 1 \times 10^6 \text{ Pa} = n_{tot}RT/V = 4RT/V$  donc  $\frac{RT}{V} = p_{tot}/4$ . On obtient alors

$$Q = \left( \frac{4p_0}{p_{tot}} \right)^2 \frac{1}{2 \times 1^2} \simeq 0.08 > K$$

La réaction va donc se faire dans le sens de fabrication des réactifs (consommation de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).