

TD 1 — Décrire et modéliser une transformation chimique

1 Entraînement — Application du cours

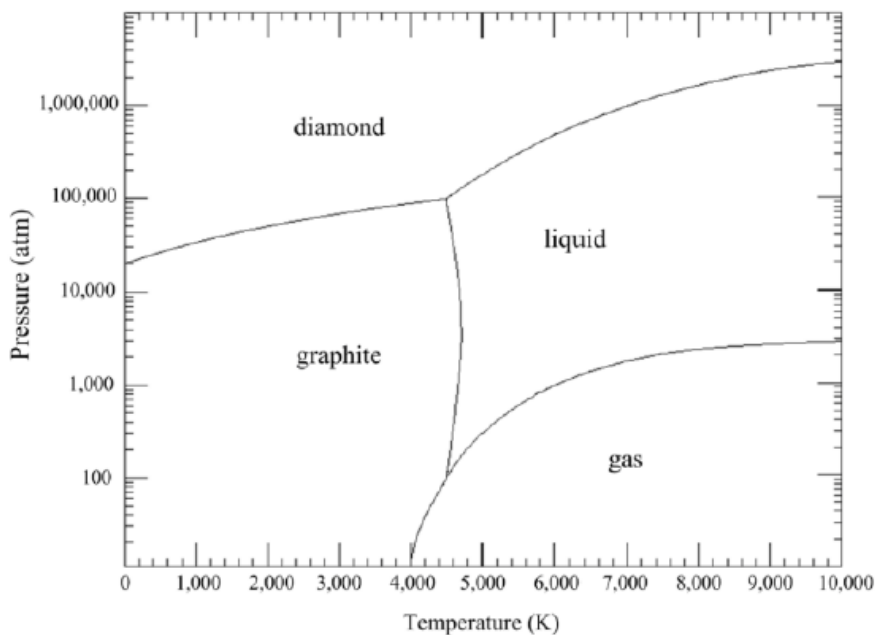
1.1 Identification de transformations

Identifier la nature (physique, chimique, nucléaire) de chacune des transformations suivantes.

1. Synthèse du glucose $C_6H_{12}O_6$ par une plante verte par photosynthèse.
2. Évaporation d'une flaque d'eau sous l'effet de la chaleur.
3. Combustion de bois dans une cheminée.
4. Dissolution du diiode dans le cyclohexane.
5. Transformation du cobalt $^{60}_{27}\text{Co}$ en $^{60}_{28}\text{Ni}$.

1.2 Les diamants sont éternels?

Le diagramme de phase du carbone est représenté ci-dessous.



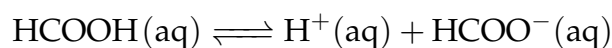
1. À 2000K, quelle est la pression minimale requise pour transformer le graphite en diamant?

2. Quelle est la température minimale à laquelle le carbone liquide peut exister sous des pressions inférieures à 10 000 atm ?
3. Les diamants sont-ils stables dans les conditions normales ? On parle de métastabilité. Expliquer ce terme.

1.3 Taux de dissociation d'un acide faible

On prépare 1.0 L de solution aqueuse d'acide méthanoïque (acide formique), de concentration initiale $C_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'acide méthanoïque est un acide faible, qui se dissocie partiellement dans l'eau selon l'équation :



Le pH mesuré à l'équilibre est $\boxed{\text{pH} = 2,87}$.

1. Écrire le tableau d'avancement de la réaction chimique en solution.
2. En déduire la valeur de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} .
3. En déduire le **taux de dissociation** $\tau = \frac{\xi_{\text{eq}}}{C_0}$.
4. Le taux de dissociation est-il proche de 1 ? Justifier qualitativement la valeur obtenue.

Donnée : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

1.4 Synthèse du chlorure de thionyle

Le chlorure de thionyle SOCl_2 est un réactif couramment utilisé en chimie organique pour convertir les acides carboxyliques en chlorures d'acyle. Il peut être obtenu à partir de dioxyde de soufre SO_2 , de dichlore Cl_2 et de soufre S, selon la réaction :



Données :

- | | |
|--|--|
| — Masse de SO_2 introduite : 5.80 g | $M(\text{SO}_2) = 64.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — Masse de soufre introduite : 4.80 g | $M(\text{S}) = 32.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — Volume de Cl_2 (CNTP) : 2.24 L $V_M = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (inutilisé ici) |
| — Masse de SOCl_2 obtenue : 9.60 g | $M(\text{SOCl}_2) = 118.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

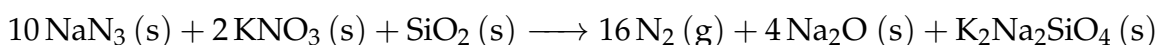
1. Établir le tableau d'avancement de la réaction.
2. Identifier le réactif limitant.
3. Calculer la quantité de matière théorique de SOCl_2 attendue.
4. En déduire le rendement de la synthèse.

2 Exercices intermédiaires

2.1 Airbag

Le fonctionnement des airbags utilisés dans les automobiles repose sur l'explosion d'une cartouche contenant de l'azoture de sodium $\text{NaN}_3(s)$ ($M_1 = 65,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), du nitrate de potassium $\text{KNO}_3(s)$ ($M_2 = 101,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), et de la silice $\text{SiO}_2(s)$ ($M_3 = 60,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les réactifs réagissent selon la réaction d'équation (supposée totale) :



Le violent dégagement de diazote qui s'ensuit provoque le gonflement du ballon.

Déterminer la masse de réactifs à prévoir pour gonfler un airbag de volume $V_A = 160 \text{ L}$ (la pression et la température dans l'airbag sont telles, que le volume molaire des gaz a pour valeur $V_m = 50,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ et l'on négligera le volume des produits solides, devenant celui du diazote formé).

2.2 Pile à combustible (PAC)

Une pile à combustible (PAC) est un générateur dans lequel la production d'électricité se fait grâce à la réduction d'un comburant et à l'oxydation d'un combustible, tous deux étant fournis au fur et à mesure de leur consommation : la pile peut alors fonctionner indéfiniment pourvu que l'approvisionnement soit assuré. Le comburant est du dioxygène gazeux. Dans les questions suivantes, en l'absence de précisions supplémentaires, l'eau est obtenue à l'état liquide.

1. Le combustible est le plus souvent du dihydrogène. Ce combustible, gazeux à température ambiante et inflammable, pose des problèmes de stockage, mais l'intérêt de cette PAC est la formation d'eau, non polluante.

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu dans la PAC à dihydrogène.

2. Un autre combustible possible est le méthanol. Ce combustible est certes toxique, mais liquide à température ambiante : on se dispense ainsi du problème de stockage du dihydrogène. Une telle pile à combustible est appelée **DMFC** (*direct methanol fuel cell*). Le méthanol est principalement produit à partir de gaz naturel. Le fonctionnement de la PAC met en jeu la transformation du méthanol en dioxyde de carbone gazeux, tandis que le dioxygène gazeux est transformé en eau.

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu dans la pile DMFC.

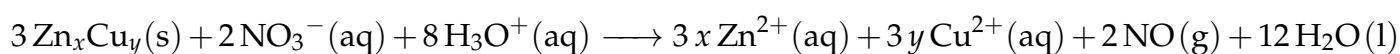
3. Le méthane CH_4 gazeux peut lui aussi être utilisé comme combustible primaire dans les PAC. L'obtention d'un bon rendement nécessite au préalable la transformation du méthane en dihydrogène, dans un reformeur, réacteur qui vient se mettre en amont de la PAC.

- (a) Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre le méthane et la vapeur d'eau, conduisant à la formation de dihydrogène et de monoxyde de carbone gazeux.
- (b) Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu dans la PAC au méthane, le comburant étant toujours le dioxygène.

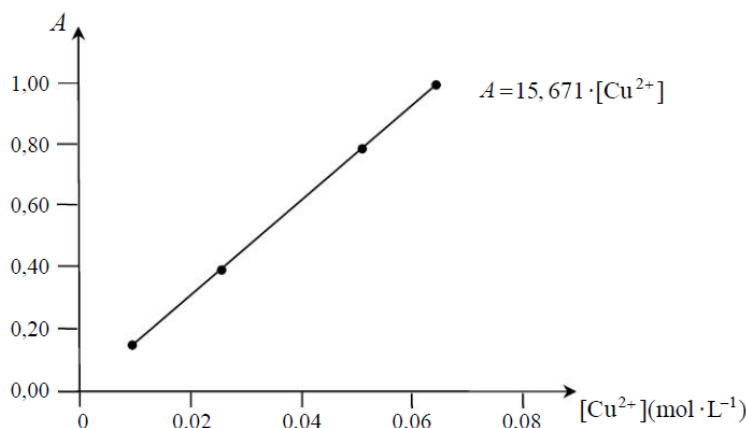
2.3 Analyse d'alliage métallique

Le laiton est un alliage métallique contenant du zinc et du cuivre. On considère un laiton de formule Zn_xCu_y , avec $x + y = 1$, dont on cherche à déterminer la composition. Pour cela, le laiton est oxydé par une solution d'acide nitrique en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} selon une transformation chimique totale.

La réaction a pour équation :



Le dosage des ions cuivre(II) dans la solution obtenue permettra de déterminer la composition du laiton.



On verse, à 25°C , $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de solution d'acide nitrique à 65 % en masse dans un bécher contenant $m = 1,5484 \text{ g}$ de laiton. Après réaction on introduit lentement la solution dans une fiole jaugée de volume $V = 0,500 \text{ L}$ contenant de l'eau, puis on ajuste au trait de jauge avec de l'eau. L'acide nitrique est en excès par rapport au laiton. On observe le dégagement gazeux du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en NO_2 au contact de l'air.

Les ions cuivre(II) présents dans la solution obtenue sont dosés par spectrophotométrie visible en mesurant l'absorbance A de la solution. On a préalablement tracé la droite d'étalonnage $A = f([\text{Cu}^{2+}])$.

1. L'absorbance de la solution obtenue lors de l'oxydation du laiton est $A = 0,486$. En déduire le pourcentage massique de cuivre dans le laiton.

2. Calculer la valeur numérique de x dans la formule du laiton Zn_xCu_y .
3. Vérifier que l'acide nitrique était bien en excès par rapport au laiton.

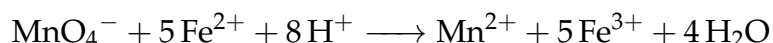
Données :

- Masses molaires : $M_{\text{Zn}} = 65.390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{HNO}_3} = 63.013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique à 25°C de la solution d'acide nitrique à 65 % en masse : $\rho = 1.40 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- L'acide nitrique est un acide fort dans l'eau, totalement dissocié en ions H_3O^+ et NO_3^- .

2.4 Analyse du fer dans une eau de puits

Dans certaines régions rurales, les eaux de puits peuvent contenir du fer dissous, notamment sous forme d'ions ferreux Fe^{2+} . Une concentration trop élevée peut altérer le goût, la couleur de l'eau, et provoquer des dépôts dans les canalisations. Une analyse est réalisée pour vérifier si une eau de puits respecte la norme de potabilité, qui impose une teneur maximale en fer total de $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Principe de la méthode : On dose les ions Fe^{2+} contenus dans 100.0 mL d'échantillon par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 acidifiée, en suivant la réaction :

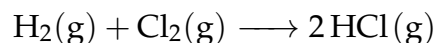


Le permanganate est auto-indicateur : l'équivalence est repérée par la persistance d'une teinte rose-violet. Le volume versé à l'équivalence est 9.80 mL d'une solution de permanganate de concentration $C = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Faire un bilan de matière à l'équivalence.
2. Calculer la quantité de matière de permanganate versée à l'équivalence.
3. Déduire la quantité de matière de fer(II) présente dans l'échantillon.
4. La teneur en fer est-elle conforme à la réglementation ?

3 Approfondissement — Résolution de problèmes**3.1 Réaction explosive et évolution de pression**

L'électrolyse de l'eau salée permet la production industrielle du dihydrogène (à l'anode de l'électrolyseur) et du dichlore (à la cathode de l'électrolyseur). Cependant, il faut absolument éviter le mélange de ces deux gaz car on observe la réaction explosive suivante :



1. Donner le tableau d'avancement en fonction de l'avancement x .
On notera a et b respectivement les quantités de matière initiales en $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$.

- En déduire l'expression de la quantité totale de matière en phase gaz dans le système $n_{\text{totale gaz}}$ en fonction de a , b et de l'avancement.

La loi des gaz parfait est la suivante :

$$P_{\text{totale}} V_{\text{gaz}} = n_{\text{totale gaz}} RT$$

avec P la pression dans le système en Pa

V volume de la phase gaz en m^3

R constante des gaz parfaits $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$n_{\text{totale gaz}}$ quantité totale de matière en phase gaz en mole

T température en K

- Que peut-on en déduire sur l'évolution de la pression au cours du temps si la température et le volume sont constants ?
- La réaction est exothermique (produit de la chaleur), ce qui explique son caractère dangereux. Des études montrent que l'on peut modéliser la relation entre l'avancement x et la température T par :

$$-0,60 \cdot x \cdot 184,6 \cdot 10^3 + [(a - x) \cdot 28,8 + (b - x) \cdot 33,9 + x \cdot 29,1] \cdot (T - 298) = 0$$

En déduire la pression observée dans une enceinte fermée, à volume constant, pour un avancement de 1,0 mol si $V = 120 \text{ L}$, $a = 2,0 \text{ mol}$ et $b = 3,0 \text{ mol}$.

3.2 Préparation et étalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium NaOH(s) pur est couramment appelé soude caustique. À température ambiante, c'est un solide ionique se présentant généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches. Vous avez à préparer 250 mL de solution-mère de soude, notée S, de concentration molaire en NaOH apporté de $C_0 = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Indiquer le nombre de chiffres significatifs correspondant à cette valeur de concentration.
- Peut-on connaître avec la même certitude le nombre de chiffres significatifs correspondant au volume ? Comment lever l'ambiguïté ? Exprimer le volume en considérant qu'il y a 3 chiffres significatifs.
- Calculer la masse de soude caustique à peser pour préparer la solution S. Cette masse sera exprimée avec une précision de 0.1 mg.
- Calculer la concentration massique en NaOH apporté de la solution S.
- Calculer la fraction massique en NaOH de la solution S. On donne la masse volumique de la solution de soude à cette concentration : $\rho = 1.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (à 20°C).

On prépare ensuite une solution fille S' en diluant 20 fois la solution S. La solution S' est conservée quelques semaines. Afin de vérifier la valeur de sa concentration, on réalise un étalonnage par pesée et dissolution d'un solide pur et stable, l'hydrogénophthalate de potassium (HPK). On réalise une solution en dissolvant une masse $m = 0.1119 \text{ g}$ de ce composé

dans 10 mL d'eau déminéralisée. Cette solution est titrée par la solution S', placée dans une burette graduée. Le volume de soude ajouté à l'équivalence, repérée par virage d'un indicateur coloré, est :

$$V_1 = 12.55 \text{ mL}$$

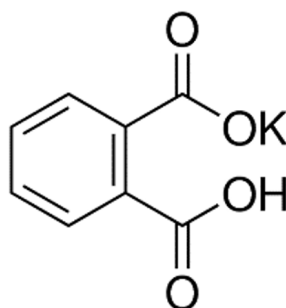
On précise que l'incertitude absolue, élargie, sur la concentration de la solution de soude déterminée par cette méthode est :

$$U = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{niveau de confiance } 95 \%)$$

6. Réaliser un schéma du dosage.
7. Déterminer la concentration molaire de la solution S'. Le résultat sera exprimé avec son incertitude.
8. Indiquer trois sources possibles de l'incertitude sur la concentration déterminée.
9. Concluez quant à la valeur obtenue et proposez une explication de ce résultat.

Données

Hydrogénophthalate de potassium (HPK) :



- Masse molaire : $M = 204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Acide faible monoprotique, noté AH
- Réaction avec la soude : $\text{AH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ (rapide et quantitative)

Dissolution du dioxyde de carbone :

