

# TD 1 — Corrigé

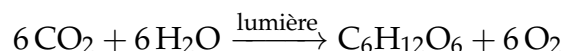
## 1 Entraînement — Application du cours

### 1.1 Identification de transformations

1. Synthèse du glucose  $C_6H_{12}O_6$  par une plante verte par photosynthèse.

*Type* : Transformation chimique.

*Principe* : Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction impliquant l'eau et le dioxyde de carbone, activée par l'énergie lumineuse. Elle produit du glucose et du dioxygène :



*Liaisons en jeu* : rupture et formation de liaisons covalentes entre les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

2. Évaporation d'une flaque d'eau sous l'effet de la chaleur.

*Type* : Transformation physique.

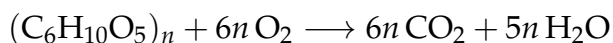
*Principe* : Passage de l'eau de l'état liquide à l'état gazeux sans modification de la nature chimique de la substance.

*Liaisons en jeu* : affaiblissement puis disparition des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène), sans rupture de liaisons covalentes.

3. Combustion de bois dans une cheminée.

*Type* : Transformation chimique.

*Principe* : Réaction d'oxydation de la cellulose (polymère organique) par le dioxygène de l'air, produisant du  $CO_2$  et de l'eau :



*Liaisons en jeu* : rupture de liaisons covalentes C-H, C-C, C-O et formation de nouvelles liaisons covalentes dans les produits.

4. Dissolution du diiode dans le cyclohexane.

*Type* : Transformation physique.

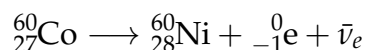
*Principe* : Dispersion du solide  $I_2$  dans un solvant apolaire (le cyclohexane), sans modification chimique de l'espèce dissoute.

*Liaisons en jeu* : interactions de type van der Waals entre molécules d'iode et de cyclohexane ; les liaisons covalentes internes à  $I_2$  ne sont pas rompues.

5. Transformation du cobalt  ${}^{60}_{27}\text{Co}$  en  ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ .

*Type* : Transformation nucléaire.

*Principe* : Désintégration  $\beta^-$  du cobalt-60, émission d'un électron (et d'un antineutrino) par un neutron transformé en proton :



*Liaisons en jeu* : transformation au niveau du noyau atomique, impliquant les forces nucléaires fortes ; aucun changement dans la configuration électronique chimique immédiate.

## 1.2 Les diamants sont éternels ?

1. D'après le diagramme de phase fourni, à 2000 K, la courbe de transition graphite–diamant se situe à la pression approximative :

$$P \approx 4 \times 10^4 \text{ atm}$$

Il s'agit d'une transition allotropique solide–solide. Le diamant devient alors la phase thermodynamiquement stable à haute pression.

2. On recherche l'intersection de la courbe liquide–gaz avec l'isobare à 10 000 atm. On lit sur le diagramme que cela correspond à une température d'environ :

$$T \approx 4500 \text{ K}$$

En dessous de cette température, à cette pression, seul le graphite ou le gaz sont stables.

3. Dans les conditions normales (298 K et 1 atm), le diagramme indique que **le graphite est la phase stable** du carbone. Le diamant devrait donc théoriquement se transformer en graphite.

Cependant, cette transformation est extrêmement lente à température ambiante, car elle nécessite une réorganisation complète du réseau cristallin, avec une barrière énergétique élevée.

**On dit que le diamant est métastable** : il ne correspond pas à l'état thermodynamiquement le plus stable, mais il y reste durablement en l'absence de perturbation suffisante (comme une élévation de température ou de pression).

Le diamant est stable cinétiquement, mais instable thermodynamiquement.

## 1.3 Taux de dissociation d'un acide faible

1. Tableau d'avancement

État	HCOOH(aq)	H <sup>+</sup> (aq)	HCOO <sup>-</sup> (aq)
Initial	$C_0 = 1.0 \times 10^{-2}$	0	0
Équilibre	$C_0 - \xi_{\text{eq}}$	$\xi_{\text{eq}}$	$\xi_{\text{eq}}$

## 2. Détermination de $\xi_{\text{eq}}$

On utilise la relation :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,87} \approx 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À l'équilibre,  $[\text{H}^+] = \xi_{\text{eq}}$ , donc :

$$\xi_{\text{eq}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 3. Calcul du taux de dissociation

Le taux de dissociation est défini par :

$$\tau = \frac{\xi_{\text{eq}}}{C_0} = \frac{1,35 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = \boxed{0,135} = \boxed{13.5 \%}$$

## 4. Interprétation

Le taux de dissociation est bien inférieur à 1 : **l'acide n'est que partiellement dissocié**. Cette valeur modérée est typique d'un acide faible : l'équilibre est atteint bien avant la consommation complète de l'acide. Le pH est acide mais supérieur à celui d'un acide fort à concentration équivalente.

L'acide méthanoïque est un acide faible, son taux de dissociation est limité.

# 1.4 Synthèse du chlorure de thionyle

## 1. Tableau d'avancement :

	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	S	SOCl <sub>2</sub>
Etat initial	$n_1$	$n_2$	$n_3$	0
Etat en cours	$n_1 - x$	$n_2 - x$	$n_3 - 2x$	$2x$

## 2. Identification du réactif limitant :

$$n(\text{SO}_2) = \frac{5,80}{64,06} = 9,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{2,24}{22,4} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}) = \frac{4,80}{32,07} = 1,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Comparons les rapports stœchiométriques :

$$x_{\text{SO}_2} = 9,05 \cdot 10^{-2}$$

$$x_{\text{Cl}_2} = 1,00 \cdot 10^{-1}$$

$$x_{\text{S}} = \frac{1,50 \cdot 10^{-1}}{2} = 7,50 \cdot 10^{-2}$$

**Le soufre est limitant.**

3. **Quantité théorique de  $\text{SOCl}_2$  :**

$$x_{\text{max}} = 7,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{th}}(\text{SOCl}_2) = 2x = 2 \cdot 7,50 \cdot 10^{-2} = 1,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$m_{\text{th}}(\text{SOCl}_2) = 1,50 \cdot 10^{-1} \cdot 118,97 = \boxed{17,85 \text{ g}}$$

4. **Rendement de la synthèse :**

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} = \frac{9,60}{17,85} = \boxed{0,538} = \boxed{53,8 \%}$$

## 2 Exercices intermédiaires

### 2.1 Airbag

**Étape 1 — Données utiles** On extrait de l'énoncé :

- $V_A = 160 \text{ L}$  : volume de gaz nécessaire
- $V_m = 50,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  : volume molaire
- Équation chimique :  $10 \text{ NaN}_3 + 2 \text{ KNO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow 16 \text{ N}_2 + 4 \text{ Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{Na}_2\text{SiO}_4$

**Étape 2 — Déterminer la quantité de matière de diazote à produire** On utilise la relation :

$$n(\text{N}_2) = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_m} = \frac{160}{50,0} = 3,20 \text{ mol}$$

**Étape 3 — Utiliser les proportions stœchiométriques** D'après l'équation, la formation de 16 mol de  $\text{N}_2$  nécessite :

- 10 mol de  $\text{NaN}_3$
- 2 mol de  $\text{KNO}_3$
- 1 mol de  $\text{SiO}_2$

Donc, pour 3,20 mol de  $N_2$ , il faut :

$$n(\text{NaN}_3) = \frac{10}{16} \times 3,20 = 2,00 \text{ mol}$$

$$n(\text{KNO}_3) = \frac{2}{16} \times 3,20 = 0,40 \text{ mol}$$

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{1}{16} \times 3,20 = 0,20 \text{ mol}$$

**Étape 4 — Calcul des masses correspondantes** Utilisons  $m = n \times M$  avec les masses molaires données :

$$m(\text{NaN}_3) = 2,00 \times 65,0 = 130 \text{ g}$$

$$m(\text{KNO}_3) = 0,40 \times 101,1 = 40,4 \text{ g}$$

$$m(\text{SiO}_2) = 0,20 \times 60,1 = 12,0 \text{ g}$$

**Étape 5 — Masse totale des réactifs**

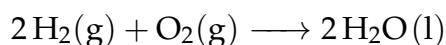
$$m_{\text{total}} = 130 + 40,4 + 12,0 = 182,4 \text{ g}$$

**Conclusion :** pour gonfler un airbag de 160 L, il faut environ 182 g de réactifs, en proportions respectant l'équation chimique.

## 2.2 Pile à combustible (PAC)

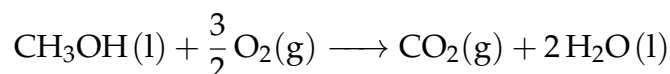
1. **PAC à dihydrogène :** Le dihydrogène est oxydé en protons et électrons, le dioxygène est réduit en eau.

Équation-bilan :

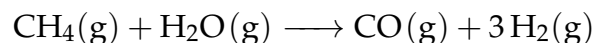


2. **PAC au méthanol (DMFC) :** Le méthanol est oxydé en dioxyde de carbone, le dioxygène est réduit en eau.

Équation-bilan globale (à équilibrer en respectant conservation des éléments et charges) :

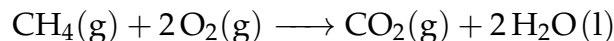


3. (a) **Reformage du méthane :** Le méthane réagit avec de la vapeur d'eau pour former du dihydrogène et du monoxyde de carbone (réforme à la vapeur) :



- (b) **PAC au méthane** : On suppose que le dihydrogène formé est ensuite utilisé dans la PAC classique, tandis que le monoxyde de carbone est oxydé (réaction secondaire possible dans certaines PACs haute température).

Réaction globale, en combinant le reformage et l'oxydation des produits :



(Il s'agit d'une oxydation complète, équivalente à une combustion douce, sans flamme, dans une PAC).

1. On utilise la droite d'étalonnage  $A = f([\text{Cu}^{2+}])$  pour déterminer la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution obtenue. L'équation de la droite est :

$$A = 15,671 \cdot [\text{Cu}^{2+}] \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{A}{15,671} = 3,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pourcentage massique de cuivre dans le laiton s'exprime selon :

$$p_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Zn}_x\text{Cu}_y}} = \frac{n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}}}{m_{\text{Zn}_x\text{Cu}_y}}$$

Or, l'acide nitrique étant en excès, tout le cuivre a réagi. Donc :

$$n_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot V = 3,10 \cdot 10^{-2} \cdot 0,500 = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

D'où :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}} = 1,55 \cdot 10^{-2} \cdot 63,546 = 0,9848 \text{ g}$$

$$p_{\text{Cu}} = \frac{0,9848}{1,5484} \cdot 100 \approx 63,6 \%$$

2. On peut exprimer le pourcentage massique de cuivre en fonction de  $x$  :

$$p_{\text{Cu}} = \frac{yM_{\text{Cu}}}{xM_{\text{Zn}} + yM_{\text{Cu}}} = \frac{(1-x)M_{\text{Cu}}}{xM_{\text{Zn}} + (1-x)M_{\text{Cu}}}$$

On isole  $x$  :

$$x = \frac{M_{\text{Cu}} - p_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}}}{p_{\text{Cu}}(M_{\text{Zn}} - M_{\text{Cu}}) + M_{\text{Cu}}}$$

Application numérique :

$$x = 0,357 \quad ; \quad y = 1 - x = 0,643$$

Le laiton étudié a pour formule :



3. Calcul de la quantité de matière initiale d'acide nitrique :

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{\rho_{\text{HNO}_3} \cdot w_{\text{HNO}_3} \cdot V_0}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{1,40 \cdot 0,65 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3}}{63,013} \approx 7,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

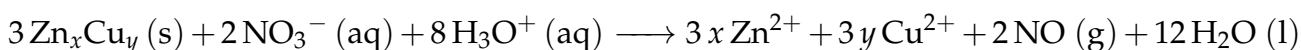
L'acide nitrique étant totalement dissocié, on a :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{NO}_3^-} = n_{\text{HNO}_3} = 7,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de matière de laiton :

$$n_{\text{Zn}_x\text{Cu}_y} = \frac{m}{M_{\text{Zn}_x\text{Cu}_y}} = \frac{1,5484}{(0,357 \cdot 65,390 + 0,643 \cdot 63,546)} = 2,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

**Tableau d'avancement de la réaction :**



Avancement	$\text{Zn}_x\text{Cu}_y$	$\text{NO}_3^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	NO	$\text{H}_2\text{O}$
$t = 0$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$7,22 \cdot 10^{-2}$	$7,22 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0
$t = t_f$	$2,41 \cdot 10^{-2} - \xi$	$7,22 \cdot 10^{-2} - 2\xi$	$7,22 \cdot 10^{-2} - 8\xi$	$3x\xi$	$3y\xi$	$2\xi$	$12\xi$

**Limitation :**

- Si le laiton est limitant :  $\xi_{\text{max},1} = \frac{n_{\text{Zn}_x\text{Cu}_y}}{1} = 2,41 \cdot 10^{-2} / 3 = 8,03 \cdot 10^{-3}$
- Si  $\text{NO}_3^-$  est limitant :  $\xi_{\text{max},2} = \frac{7,22 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,61 \cdot 10^{-2}$
- Si  $\text{H}_3\text{O}^+$  est limitant :  $\xi_{\text{max},3} = \frac{7,22 \cdot 10^{-2}}{8} = 9,03 \cdot 10^{-3}$

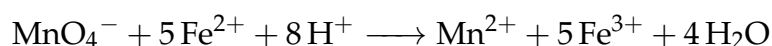
On a :

$\xi_{\text{max},1} < \xi_{\text{max},3} < \xi_{\text{max},2} \Rightarrow$  le laiton est le réactif limitant, donc l'acide nitrique est bien en excès.

## 2.3 Analyse du fer dans une eau de puits

**Rappel :**

- Volume de permanganate versé à l'équivalence :  $V = 9,80 \text{ mL} = 9,80 \times 10^{-3} \text{ L}$
- Concentration :  $C = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Équation de réaction :



1. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{1}$$

2. **Quantité de permanganate versée :**

$$n(\text{MnO}_4^-) = C \times V = 2,00 \cdot 10^{-3} \times 9,80 \cdot 10^{-3} = \boxed{1,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

3. **Quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'échantillon :**

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 5 \cdot 1,96 \cdot 10^{-5} = \boxed{9,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

4. **Teneur en fer :**

Masse molaire du fer :  $M = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m = n \cdot M = 9,80 \cdot 10^{-5} \cdot 55,8 = 5,47 \times 10^{-3} \text{ g} = \boxed{5,47 \text{ mg}}$$

Volume échantillon :  $100,0 \text{ mL} = 0,1000 \text{ L}$

$$\text{Concentration massique} = \frac{5,47}{0,1000} = \boxed{54,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La teneur est donc **supérieure** à la norme de  $0,30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  : **l'eau n'est pas potable** au regard de ce critère.

### 3 Approfondissement — Résolution de problèmes

#### 3.1 Réaction explosive et évolution de pression

1. **Tableau d'avancement**

Réaction :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$

État	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$t = 0$	$a$	$b$	$0$
$t$	$a - x$	$b - x$	$2x$

2. **Quantité totale de matière en phase gaz :**

$$n_{\text{totale gaz}}(x) = (a - x) + (b - x) + 2x = a + b$$

*Remarque importante :* la quantité totale de gaz est constante au cours du temps si la réaction est la seule transformation en jeu. Cela résulte ici d'un bilan molaire : 2 moles de réactifs  $\rightarrow$  2 moles de produits.



### 3. Évolution de la pression si $V$ et $T$ constants

Si  $n_{\text{totale gaz}}$  est constant et que  $V$  et  $T$  sont constants, alors d'après l'équation des gaz parfaits :

$$P = \frac{n_{\text{totale gaz}} RT}{V}$$

on en déduit que la pression reste constante pendant la réaction. Cela peut surprendre dans un contexte explosif, mais ici c'est une simplification théorique. En réalité, la pression augmente fortement car la température augmente (voir question suivante).

### 4. Température d'équilibre

L'équation fournie modélise le transfert thermique à l'équilibre :

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

On remplace  $x = 1,0$ ,  $a = 2,0$ ,  $b = 3,0$  :

$$\begin{aligned} -110760 + [(1,0) \cdot 28,8 + 2,0 \cdot 33,9 + 1,0 \cdot 29,1] \cdot (T - 298) &= 0 \\ -110760 + [28,8 + 67,8 + 29,1] \cdot (T - 298) &= -110760 + 125,7(T - 298) = 0 \\ 125,7(T - 298) &= 110760 \Rightarrow T = \frac{110760}{125,7} + 298 \approx 1179 \text{ K} \end{aligned}$$

### 5. Pression finale à $T \approx 1179 \text{ K}$

Quantité de matière totale :  $n_{\text{gaz}} = a + b = 5,0 \text{ mol}$

Volume :  $V = 120 \text{ L} = 0,120 \text{ m}^3$ , constante des gaz :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{5,0 \cdot 8,314 \cdot 1179}{0,120} \approx 408\,187,5 \text{ Pa} = 4,08 \text{ bar}$$

**Conclusion** : la pression finale dans l'enceinte passe de  $\approx 1 \text{ bar}$  à plus de  $4 \text{ bar}$  du fait de la hausse de température. Ce phénomène, lié au caractère fortement exothermique de la réaction, justifie les mesures de sécurité strictes lors de la manipulation simultanée de  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$ .

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

1. La valeur  $C_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  comporte **3 chiffres significatifs**.
2. Non car on ne connaît pas l'incertitude sur la mesure. On doit écrire le nombre en notation scientifique. Ex :  $V = 2,50 \times 10^2 \text{ mL}$ .
3. Masse à peser :

$$n = C_0 \times V = 1,00 \cdot 0,250 = 0,250 \text{ mol}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow m = n \cdot M = 0,250 \cdot 40,00 = \boxed{10,000 \text{ g}}$$

à exprimer avec une précision de  $0,1 \text{ mg}$  :  $\boxed{10,0000 \text{ g}}$

## 4. Concentration massique :

$$C_m = C \cdot M = 1,00 \cdot 40,00 = \boxed{40.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

## 5. Fraction massique :

$$\omega = \frac{C_m}{\rho} = \frac{40,0}{1,04 \cdot 1000} = \boxed{0,0385} \Rightarrow \boxed{3,85 \%}$$

## 6. Schéma du dosage :

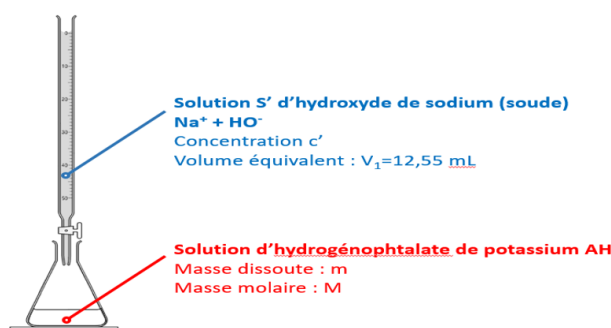


FIGURE 1 –

## 7. Détermination de la concentration molaire de la solution S' :

- Masse de HPK :  $m = 0.1119 \text{ g}$
- Masse molaire :  $M = 204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{AH}) = \frac{m}{M} = \frac{0,1119}{204,23} \approx 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- Volume de soude versé à l'équivalence :  $V = 12.55 \text{ mL} = 1.255 \times 10^{-2} \text{ L}$

$$C(\text{HO}^-) = \frac{n}{V} = \frac{5,48 \cdot 10^{-4}}{1,255 \cdot 10^{-2}} \approx 4.37 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Avec l'incertitude donnée :

$$\boxed{C(\text{HO}^-) = (4,37 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

## 8. Trois sources possibles d'incertitude :

- Précision de la lecture du volume à la burette.
- Incertitude sur la masse pesée de HPK.
- Repérage de l'équivalence (virage de l'indicateur).

## 9. Conclusion :

La concentration déterminée est légèrement inférieure à la concentration attendue  $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ce qui peut s'expliquer par :

- une **altération chimique** : la soude absorbe le  $\text{CO}_2$  de l'air, formant des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  moins basiques ;
- une **erreur expérimentale** : mauvaise lecture de volume, contamination, ou pesée inexacte.

Toutefois, l'écart est modeste et reste compatible avec l'incertitude annoncée.