

MP-MPI - Ex 1 : Effet Joule dans un cylindre

→ ex 8 TDEM4

MP - Ex 2 : Batterie nucléaire à base d'eau

→ ex 5 TDC5

MPI - Ex 2 : Chimie et matériaux employés pour les disques vinyle

Les « disques vinyle » sont des dispositifs analogiques permettant la reproduction d'un enregistrement analogique, monophonique ou stéréophonique, par gravure sur un disque plastique. Ils doivent leur nom aux matériaux dont ils sont constitués, comme le polyacétate de vinyle (PVAc) et le polychlorure de vinyle (PVC). Celui-ci, de formule chimique $(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$ où le degré de polymérisation n peut être très élevé, est obtenu à partir du chlorure de vinyle par la transformation modélisée par l'équation de réaction (1) : $n \text{CH}_2\text{CHCl} = (\text{CH}_2\text{CHCl})_n$.

Q30. Calculer la proportion en masse du chlore dans le PVC.

Dans un des procédés de synthèse du PVC, un réacteur maintenu à une température de 75°C et sous une pression de l'ordre de 8 bar contient le chlorure de vinyle CH_2CHCl (c'est un liquide dans ces conditions) ; le PVC produit est un solide insoluble dans le chlorure de vinyle. Chacune de ces deux espèces est supposée pure dans sa phase (respectivement liquide et solide). À 75°C , la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (1) pour les états physiques précédents vérifie $K_1^\circ > 1$.

Q31. Exprimer les activités des espèces présentes dans le réacteur. Conclure sur l'évolution du système siège de la réaction (1).

La synthèse du PVC passe par de nombreuses étapes intermédiaires ; certaines d'entre elles sont catalysées par des espèces dérivées du métal Palladium Pd ($Z = 46$). Celui-ci est extrait de ses minerais sous forme d'une solution aqueuse de chlorure de palladium ($\text{Pd}^{2+}, 2\text{Cl}^-$). On le fait alors réagir avec l'acide méthanoïque HCO_2H en solution aqueuse.

Q32. Préciser le nombre d'oxydation de chaque atome dans les espèces Pd^{2+} , Pd et CO_2 .

Q33. Écrire les demi-équations rédox relatives aux couples du palladium $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})/\text{Pd}(\text{s})$ et de l'acide méthanoïque $\text{CO}_2(\text{gaz})/\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$. En déduire l'équation-bilan (2) de la réaction de production du palladium. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre K_2° associée à 25°C . Conclure.

Q34. Déterminer si le palladium métallique $\text{Pd}(\text{s})$ peut être oxydé par une solution concentrée d'acide chlorhydrique (acide fort). Déterminer également s'il peut être oxydé en milieu neutre ($\text{pH} = 7$) par le dioxygène de l'air.

L'acide méthanoïque utilisé dans ce procédé est caractérisé par la transformation en solution aqueuse d'équation (3) : $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_2^-(\text{aq})$; sa constante thermodynamique d'équilibre est notée $K_3^\circ = K_a$. Le diagramme de prédominance des espèces $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$ et $\text{HCO}_2^-(\text{aq})$ est tracé sur la figure 12 en fonction du pH de la solution.

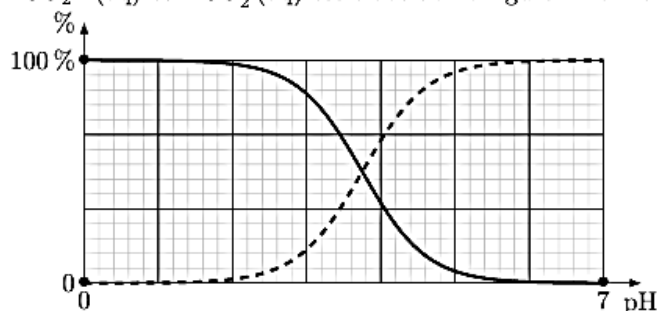


Figure 12 – Diagramme de prépondérance pour l'acide méthanoïque.

Q35. Parmi les deux courbes (en traits plein et en pointillés), identifier celle qui correspond à chacune des deux formes $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$ et $\text{HCO}_2^-(\text{aq})$; justifier. En déduire la valeur de K_a .

On prépare 100 mL d'une solution aqueuse en diluant de l'acide méthanoïque dans l'eau de sorte à atteindre la concentration $C = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide méthanoïque. On dispose à cet effet d'eau purifiée, d'une solution d'acide méthanoïque pur, de masse volumique $\rho = 1,22 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, et de toute verrerie utile.

Q36. Proposer les phases opératoires et les quantités à utiliser pour préparer cette solution.

Q37. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors de cette préparation, puis calculer les concentrations des espèces $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$, $\text{HCO}_2^-(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$ dans la solution et son pH.

L'acide méthanoïque pur peut aussi donner lieu à une réaction libérant le gaz HCO_2H . Avec un odorat moyen, un individu distingue l'odeur de HCO_2H dans l'atmosphère si sa pression partielle atteint $p_{\min} = 10^{-4} \text{ bar}$. L'équation de la réaction étudiée est (4) : $\text{HCO}_2\text{H}(\text{liq}) = \text{HCO}_2\text{H}(\text{gaz})$; sa constante thermodynamique d'équilibre $K_4^\circ(T)$ est donnée par $\log_{10}(K_4^\circ) = \alpha - \Theta/T$ où $\alpha = 14,1$ et $\Theta = 5,60 \times 10^3 \text{ K}$.

Q38. Déterminer pour quelles températures l'odeur caractéristique de l'acide méthanoïque est sensible au-dessus d'un récipient contenant l'acide liquide pur avec un odorat moyen.

Données :

Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$	Conversions usuelles	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$		
Célérité du son dans l'air à 25°C	$c_a \simeq 345 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Masses molaires :	
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Hydrogène	$\mathcal{M}_\text{H} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante molaire des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Carbone	$\mathcal{M}_\text{C} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Nernst	$\frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 25°C	Oxygène	$\mathcal{M}_\text{O} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau à 25°C	$K_e = 10^{-14}$ (soit $\text{p}K_e = 14$)	Chlore	$\mathcal{M}_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Potentiels standard à 25°C :			
$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{gaz})$	$E^\circ = 0$ par convention		
$\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ_\text{O} = 1,23 \text{ V}$		
$\text{Pd}^{2+}(\text{aq})/\text{Pd}(\text{s})$	$E^\circ_\text{P} = 0,99 \text{ V}$		
$\text{CO}_2(\text{gaz})/\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$	$E^\circ_\text{M} = -0,20 \text{ V}$		