Correction du TD

☆ I Transformations

Identifier la nature des transformations suivantes :

1. $CH_4(g) + 2\,O_2(g) = CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$
   Chimique
2. $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
   Chimique
3. ${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p$
   Nucléaire
4. ${}^{14}C(s) + O_2(g) \rightarrow {}^{14}CO_2(g)$
   Chimique : le noyau de carbone 14 n'est pas modifié, seules des liaisons se forment.
5. $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$
   Physique (sublimation)
6. $Fe(s) = Fe(l)$
   Physique (fusion)
7. $CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) = CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$
   Chimique
8. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$
   Chimique
9. $CH_3COOH(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l) + CH_3COO^-(aq)$
   Chimique
10. ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{140}_{54}Xe + {}^{94}_{38}Sr + 2\,{}^{1}_{0}n$
    Nucléaire (fission)

☆ II Écrire et équilibrer une équation

Équilibrer les équations suivantes, en vérifiant à chaque fois la conservation des éléments **et** de la charge.

1. $C_3H_8(g) + \ldots O_2(g) = \ldots CO_2(g) + \ldots H_2O(g)$
   Le carbone impose 3 CO_2, l'hydrogène 4 H_2O, puis l'oxygène $2 \times 3 + 4 = 10$ atomes, soit 5 O_2 :
   $$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) = 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$$
2. $\ldots MnO_4^-(aq) + \ldots Fe^{2+}(aq) + \ldots H^+(aq) = \ldots Mn^{2+}(aq) + \ldots Fe^{3+}(aq) + \ldots H_2O(l)$
   Les 4 atomes d'oxygène de MnO_4^- donnent 4 H_2O, donc 8 H^+. La charge impose ensuite le nombre d'ions fer :
   $$MnO_4^-(aq) + 5\,Fe^{2+}(aq) + 8\,H^+(aq) = Mn^{2+}(aq) + 5\,Fe^{3+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$
   Vérification : $-1 + 5 \times 2 + 8 = 17$ à gauche et $2 + 5 \times 3 = 17$ à droite.
3. $\ldots Cr_2O_7^{2-}(aq) + \ldots I^-(aq) + \ldots H^+(aq) = \ldots Cr^{3+}(aq) + \ldots I_2(aq) + \ldots H_2O(l)$
   $$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\,I^-(aq) + 14\,H^+(aq) = 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,I_2(aq) + 7\,H_2O(l)$$
   Vérification : $-2 - 6 + 14 = 6$ à gauche et $2 \times 3 = 6$ à droite.
4. Le cuivre métallique réagit avec les ions nitrate NO_3^- en milieu acide (H^+) : il se forme des ions Cu^{2+}, du monoxyde d'azote gazeux NO et de l'eau. Écrire l'équation de la réaction.
   $$3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) = 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$
   Vérification : $-2 + 8 = 6$ à gauche et $3 \times 2 = 6$ à droite ; 6 atomes d'oxygène et 8 atomes d'hydrogène de chaque côté.
5. La combustion complète du glucose solide $C_6H_{12}O_6$ dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone et de l'eau gazeux. Écrire l'équation de la réaction.
   $$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) = 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

☆ III Calculs de quantités de matière

Données : $M(Fe) = 55{,}8\,g \cdot mol^{-1}$ et $M(Cu) = 63{,}5\,g \cdot mol^{-1}$

1. On verse dans un bécher une masse $m = 350\,mg$ de poudre de fer métallique. Quelle est la quantité de matière n_{Fe} correspondante ?

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m}{M(\text{Fe})} = \frac{0{,}350\,\text{g}}{55{,}8\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 6{,}27\times10^{-3}\,\text{mol} \approx 6{,}3\,\text{mmol}.$$

2 On dispose d'un flacon contenant $V_0 = 800\,\text{mL}$ de solution de sulfate de cuivre, dans laquelle la concentration effective en ions Cu^{2+} vaut $[Cu^{2+}] = 0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quelle est la quantité de matière d'ions Cu^{2+} correspondante ?

$n_0 = [Cu^{2+}]\,V_0 = 0{,}40\,\text{mol}$.

3 On prélève $V = 50\,\text{mL}$ de cette solution. Quelle est la concentration du prélèvement ? Quelle est la quantité de matière $n_{Cu^{2+}}$ prélevée ?

Prélever ne change pas la concentration : $[Cu^{2+}] = 0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En revanche, $n_{Cu^{2+}} = [Cu^{2+}]\,V = 2{,}5\times10^{-2}\,\text{mol} = 25\,\text{mmol}$.

4 Le prélèvement est versé dans le bécher précédent ; une transformation chimique a lieu. À l'issue de cette transformation, on obtient du cuivre métallique Cu et des ions Fe^{2+}. Quelle est l'équation de la transformation ?

On a $Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$.

5 Tout le fer est consommé et on obtient $n_{Cu} = n_{Fe^{2+}} = 6{,}3\,\text{mmol}$. Quelle est la masse de cuivre correspondante ? Quelle est la concentration effective en ions Fe^{2+} dans la solution, dont on suppose le volume égal à V ?

$m_{Cu} = n_{Cu}M(Cu) = 6{,}3\times10^{-3}\,\text{mol}\times63{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0{,}40\,\text{g}$ et $[Fe^{2+}] = \dfrac{n_{Fe^{2+}}}{V} = \dfrac{6{,}3\times10^{-3}\,\text{mol}}{50\times10^{-3}\,\text{L}} = 0{,}13\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Remarque : les ions Cu^{2+} sont en excès (25 mmol contre 6,3 mmol de fer), c'est donc le fer qui est entièrement consommé.

☆ IV Dilution et mélange

On dispose d'une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ de concentration en soluté apporté $c_0 = 1\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: les ions Cu^{2+} et sulfate ${SO_4}^{2-}$ y ont la même concentration effective c_0. On en prélève à la pipette jaugée un volume $V_0 = 10\,\text{mL}$ que l'on verse dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 50\,\text{mL}$. On remplit la fiole d'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1 Quelle est la concentration en soluté apporté c_1 dans la fiole ? En déduire les concentrations effectives des ions Cu^{2+} et ${SO_4}^{2-}$.

On note n_0 la quantité de matière prélevée. Attention, V_1 est le volume **total** de la fiole, différent du volume d'eau ajouté. Ainsi,

$$c_1 = \frac{n_0}{V_1} = \frac{c_0V_0}{V_1} = 2\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = [Cu^{2+}] = [{SO_4}^{2-}]$$

On verse le contenu de cette fiole dans un bécher. On y ajoute un volume $V_2 = 20\,\text{mL}$ d'une solution de sulfate de magnésium, contenant les ions Mg^{2+} et les ions ${SO_4}^{2-}$ à la même concentration effective $c_2 = 2\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 Calculer les concentrations effectives des trois ions après le mélange.

Les ions cuivre ne viennent que de la solution 1, les ions magnésium que de la solution 2, mais les ions sulfate sont apportés par les deux solutions.

$$[Cu^{2+}] = \frac{n_{Cu^{2+},1}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1V_1}{V_1+V_2} = 1{,}4\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[Mg^{2+}] = \frac{n_{Mg^{2+},2}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_2V_2}{V_1+V_2} = 5{,}7\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[{SO_4}^{2-}] = \frac{n_{{SO_4}^{2-},1} + n_{{SO_4}^{2-},2}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1V_1 + c_2V_2}{V_1+V_2} = 7{,}1\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

☆ V Concentration en soluté apporté

Données : $M(Mg) = 24{,}3\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(Cl) = 35{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 Écrire l'équation de dissolution de l'acide sulfurique pur H_2SO_4 dans l'eau, en considérant qu'elle libère des ions H^+ et des ions sulfate. Quels sont les ions présents dans la solution ?

Ce sont les ions H^+ et $SO_4{}^{2-}$. L'équation de la dissolution s'écrit

$$H_2SO_4(l) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$$

2 On ajoute une quantité de matière $n_{app} = 2\times10^{-2}$ mol en acide sulfurique dans de l'eau distillée. Déterminer les quantités de matière de chaque ion dans la solution formée.

D'après l'équation de dissolution, une molécule d'acide libère deux ions H^+ et un ion $SO_4{}^{2-}$. On en déduit $n_{H^+} = 2n_{app} = 4\times10^{-2}$ mol et $n_{SO_4{}^{2-}} = n_{app} = 2\times10^{-2}$ mol.

3 La solution des questions précédentes a un volume $V_{sol} = 200\,\text{mL}$. Calculer la concentration c en soluté apporté, puis les concentrations effectives des ions dans la solution après dissolution.

$c = \frac{n_{app}}{V_{sol}} = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[H^+] = 0{,}2\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[SO_4{}^{2-}] = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4 On considère une solution de chlorure de chrome $CrCl_3$ de concentration en soluté apporté $c = 5\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer les concentrations effectives des ions dans la solution.

L'équation de dissolution s'écrit

$$CrCl_3(s) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$

On en déduit

$$[Cr^{3+}] = c = 5\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad\text{et}\quad [Cl^-] = 3c = 1{,}5\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

5 On dissout $m = 6{,}0\,\text{g}$ de chlorure de magnésium $MgCl_2$ dans 200 mL d'eau distillée (on néglige la variation de volume : $V_{sol} = 200\,\text{mL}$). Calculer la concentration c en soluté apporté, puis les concentrations effectives des ions dans la solution.

Raisonnons sur la quantité de matière apportée :

$$n_{app} = \frac{m}{M_{Mg} + 2M_{Cl}} \quad\text{donc}\quad c = \frac{n_{app}}{V_{sol}} = \frac{m}{(M_{Mg} + 2M_{Cl})V_{sol}} = 0{,}315\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'équation de dissolution s'écrit

$$MgCl_2(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Ainsi,

$$[Mg^{2+}] = c = 0{,}315\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad\text{et}\qquad [Cl^-] = 2c = 0{,}630\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

☆☆ VI Bouteille de plongée

Une bouteille de plongée de volume intérieur $V = 12\,\text{L}$ est remplie d'air comprimé sous une pression $P = 200\,\text{bar}$, à la température $\theta = 20\,°\text{C}$. L'air est assimilé à un mélange de diazote et de dioxygène de fractions molaires $x_{N_2} = 0{,}79$ et $x_{O_2} = 0{,}21$.

Données : $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $M(N_2) = 28{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(O_2) = 32{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 Rappeler les hypothèses du modèle du gaz parfait. Est-il rigoureusement justifié dans la bouteille ? On l'utilisera néanmoins dans la suite.

Particules assimilées à des points, sans interaction à distance entre elles ; les chocs sont élastiques. À 200 bar, les molécules sont proches les unes des autres : leurs interactions et leur volume propre ne sont plus négligeables. Le modèle n'est donc qu'une approximation, dont l'écart reste de l'ordre de quelques pourcents pour l'air.

2 Calculer la quantité de matière totale de gaz n_{tot} contenue dans la bouteille.

Avec toutes les grandeurs en unités SI ($P = 200\times10^5\,\text{Pa}$, $V = 12\times10^{-3}\,\text{m}^3$, $T = 293{,}15\,\text{K}$) :

$$n_{tot} = \frac{PV}{RT} = 98\,\text{mol}$$

3 En déduire les quantités de matière, puis les pressions partielles du diazote et du dioxygène.

$n_{N_2} = x_{N_2}n_{tot} = 78\,\text{mol}$ et $n_{O_2} = x_{O_2}n_{tot} = 21\,\text{mol}$. Par la loi de Dalton :

$$P_{N_2} = x_{N_2}P = 158\,\text{bar} \quad\text{et}\quad P_{O_2} = x_{O_2}P = 42\,\text{bar}$$

4 Calculer la masse d'air contenue dans la bouteille, puis la fraction massique du dioxygène. Pourquoi est-elle différente de sa fraction molaire ?

$m = n_{N_2} M(N_2) + n_{O_2} M(O_2) = 2{,}8\,\text{kg}$ et

$$w_{O_2} = \frac{x_{O_2} M(O_2)}{x_{N_2} M(N_2) + x_{O_2} M(O_2)} = 0{,}23$$

Elle est plus grande que x_{O_2} car une molécule de O_2 est plus lourde qu'une molécule de N_2.

5 Exprimer puis calculer l'activité du dioxygène et celle du diazote dans la bouteille.

Pour un gaz, $a = P_i/P^\circ$ avec $P^\circ = 1\,\text{bar}$: $a(O_2(g)) = 42$ et $a(N_2(g)) = 158$. Une activité est sans dimension, et peut être bien plus grande que 1.

6 Le détendeur délivre au plongeur de l'air à la pression de l'eau qui l'entoure. On admet que cette pression vaut 1 bar en surface et augmente de 1 bar tous les 10 m, et que le dioxygène devient toxique lorsque sa pression partielle dépasse 1,6 bar. Quelle est la profondeur maximale de plongée à l'air ?

La pression partielle limite est atteinte pour $P_{max} = \dfrac{1{,}6\,\text{bar}}{x_{O_2}} = 7{,}6\,\text{bar}$, soit une profondeur $h_{max} = (7{,}6 - 1) \times 10\,\text{m} \approx 66\,\text{m}$.

☆☆ VII Décrire un système physico-chimique

Un flacon fermé, maintenu à $T = 298\,\text{K}$, contient :

- $V_{sol} = 250\,\text{mL}$ de solution aqueuse de sulfate de cuivre (Cu^{2+}, $SO_4{}^{2-}$) de concentration en soluté apporté $c = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une lame de cuivre métallique de masse $m = 2{,}0\,\text{g}$, plongée dans la solution ;
- $V_{gaz} = 250\,\text{mL}$ d'air sec ($x_{N_2} = 0{,}79$, $x_{O_2} = 0{,}21$) sous $P = 1{,}0\,\text{bar}$.

On néglige la vapeur d'eau et les gaz dissous dans la solution.

Données : $M(Cu) = 63{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

1 Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans le système, en précisant leur état physique.

$H_2O(l)$ (solvant), $Cu^{2+}(aq)$, $SO_4{}^{2-}(aq)$, $Cu(s)$, $N_2(g)$ et $O_2(g)$. En toute rigueur, il faudrait ajouter $H_2O(g)$, $N_2(aq)$ et $O_2(aq)$, négligés ici.

2 Calculer la quantité de matière de chacune de ces espèces (sauf l'eau).

$n_{Cu^{2+}} = n_{SO_4{}^{2-}} = cV_{sol} = 2{,}5 \times 10^{-2}\,\text{mol}$; $n_{Cu} = m/M(Cu) = 3{,}1 \times 10^{-2}\,\text{mol}$;

$$n_{gaz} = \frac{PV_{gaz}}{RT} = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol} \quad \text{donc} \quad n_{N_2} = 8{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \quad \text{et} \quad n_{O_2} = 2{,}1 \times 10^{-3}\,\text{mol}$$

3 Exprimer puis calculer l'activité de chaque espèce recensée.

- solvant : $a(H_2O(l)) = 1$;
- solutés : $a(Cu^{2+}(aq)) = \dfrac{[Cu^{2+}]}{c^\circ} = 0{,}10$ et de même $a(SO_4{}^{2-}(aq)) = 0{,}10$;
- solide pur : $a(Cu(s)) = 1$;
- gaz : $a(O_2(g)) = \dfrac{x_{O_2} P}{P^\circ} = 0{,}21$ et $a(N_2(g)) = 0{,}79$.

4 On réunit deux flacons identiques à celui-ci en un seul système. Parmi les grandeurs suivantes, lesquelles sont modifiées ? En déduire leur caractère intensif ou extensif : V_{sol}, $[Cu^{2+}]$, $n_{Cu^{2+}}$, m, P, P_{O_2}, x_{O_2}, T, $a(Cu^{2+}(aq))$, n_{gaz}.

Sont doublées, donc **extensives** : V_{sol}, $n_{Cu^{2+}}$, m et n_{gaz}.

Sont inchangées, donc **intensives** : $[Cu^{2+}]$, P, P_{O_2}, x_{O_2}, T et $a(Cu^{2+}(aq))$. Une activité est toujours intensive.

5 On dilue la solution d'un facteur 2 avec de l'eau distillée. Que deviennent les activités de $Cu^{2+}(aq)$, du solvant et du cuivre solide ?

La concentration est divisée par 2, donc $a(Cu^{2+}(aq)) = 0{,}050$. Les activités du solvant et du solide pur restent égales à 1.