

Devoir surveillé n°1

Correction

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 1 bar = 10^5 Pa
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Unité de masse atomique : $1 \text{ u} = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Masse d'un proton : $m_p = 1,007276466621 \text{ u}$
- Masse d'un neutron : $m_n = 1,00866491606 \text{ u}$
- Masse d'un électron : $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante universelle de pesanteur : $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
- Interaction gravitationnelle universelle entre deux masses m_A et m_B distantes de d :

$$F_{Grav} = \frac{G \times m_A \times m_B}{d^2}$$

- Permittivité relative du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ s}^4 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Interaction électrostatique entre deux charges q_1 et q_2 distantes de d :

$$F_{Elec} = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon_0 d^2}$$

- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- 1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energie de 1ere ionisation du plomb : $E_I = 7,41663 \text{ eV}$
- Isotopes du plomb (Z= 82) :

Nombre de masse	204	206	207	208
Masse isotopique (u)	203,9730436	205,9744653	206,9758969	207,9766521
Abondance (%)	1,4	24,1	22,1	52,4

Résumé de la fiche de sécurité du nitrate de plomb :

Nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

H302, H332, H360Df, H372, H410

Solide blanc inodore

$M = 331,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

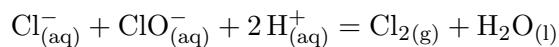
$d = 4,49$

$T_f = 458 \text{ }^\circ\text{C}$



I Degré chlorométrique de l'eau de Javel

L'eau de Javel est composée à part égales d'ions chlorures Cl^- et d'ions hypochlorites ClO^- . Seuls les ions ClO^- sont actifs. Il ne faut jamais acidifier de l'eau de Javel sous peine de risquer un dégagement de dichlore, gaz très toxique, selon la réaction quantitative :



On désigne le degré chlorométrique d'une solution concentrée d'eau de Javel comme le volume exprimé en litre de dichlore gazeux qui peut être libéré par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (298 K et 1,013 bar). Déterminer le degré chlorométrique d'une solution commerciale d'eau de Javel à 10 % en pourcentage massique de ClO^- , aussi appelé chlore actif. On précise que la densité de l'eau de Javel à 10% vaut 1,158.

Données :

— $M_{\text{ClO}^-} = 51,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

— $d_{\text{Javel}} = 1,158$

I.1 Montrer que la concentration en chlore actif ClO^- dans la solution d'eau de Javel vaut $2,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a :

$$m_{\text{Sol}} = \rho_{\text{Sol}} V_{\text{Sol}} = \rho_{\text{Eau}} d_{\text{Javel}} V_{\text{Sol}}$$

Or, la solution est à 10% en masse de ClO^- . On a donc une masse de chlore actif :

$$m_{\text{Cl},act} = \omega_{\text{ClO}^-} m_{\text{Sol}} = \omega_{\text{ClO}^-} \rho_{\text{Eau}} d_{\text{Javel}} V_{\text{Sol}}$$

On a donc une quantité de matière :

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{m_{\text{ClO}^-}}{M_{\text{ClO}^-}} = \frac{\omega_{\text{ClO}^-} \rho_{\text{Eau}} d_{\text{Javel}} V_{\text{Sol}}}{M_{\text{ClO}^-}} = 2,25 \text{ mol}$$

On en déduit alors la concentration demandée.

I.2 Déterminer la quantité de matière maximale de Cl_2 pouvant être dégagée par l'acidification d'un litre d'eau de Javel.

La réaction est quantitative. On a donc d'après l'équation de la réaction :

$$n_{\text{Cl}_2,f} = n_{\text{ClO}^-,i} = C_i V_{\text{Javel}} = 2,25 \text{ mol}$$

I.3 En déduire le degré chlorométrique de l'eau de Javel à 10% en masse.

On a en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2,f} RT}{P}$$

On peut faire l'application numérique :

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{2,25 \times 8,314 \times 298 \times 1,00 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^5} = 55,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 55,7 \text{ L}$$

C'est donc une eau de Javel à 54,6°.

II La pluie d'or de Berzélius

Dans cet exercice, on veut comprendre l'expérience de *la pluie d'or de Berzélius*, dont le protocole est le suivant :

- Préparer 200 mL d'une solution limpide (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Préparer 100 mL d'une solution limpide (S_2) d'iodure de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Dans un erlenmeyer de 500 mL, mélanger les deux solutions précédentes pour obtenir la solution (S_3). On obtient une solution d'approximativement 300 mL. Agiter longuement. On observe l'apparition d'un précipité jaune d'iodure de plomb $\text{PbI}_2(s)$.
- Porter le mélange à ébullition sur une plaque chauffante. Le précipité disparaît totalement ; la solution est alors limpide.
- Faire refroidir l'erlenmeyer en le plongeant dans un cristallisoir d'eau à température ambiante : on observe alors l'apparition d'une pluie dorée (voir photo ci-contre).

II.1 A propos du plomb

II.1 Déterminer la configuration électronique du plomb dans son état fondamental.

La configuration électronique du plomb est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$$

II.2 Déterminer l'énergie du niveau électronique du plomb le plus haut en énergie. Faire l'application numérique.

On sait que l'énergie de 1ere ionisation vaut :

$$E_I = E_\infty - E_{HO} = -E_{HO}$$

Finalement :

$$E_{HO} = -7,41663 \text{ eV}$$

II.3 Déterminer la longueur d'onde du rayonnement permettant d'ioniser le plomb. Faire l'application numérique.

Appliquons la formule de Planck :

$$E_I = h\nu_I = \frac{hc}{\lambda_I}$$

Donc :

$$\lambda_I = \frac{hc}{E_I} = 167,2 \text{ nm}$$

II.4 Déterminer la composition d'un atome de chaque isotope du plomb.

On donne la réponse sous la forme d'un tableau :

Isotope	204	206	207	208
Nombre de proton	82	82	82	82
Nombre de neutron	122	124	125	126
Nombre d'électron	82	82	82	82

II.5 Déterminer la masse molaire moyenne du plomb. Faire l'application numérique.

Par définition :

$$\begin{aligned} M_{Pb} &= \sum_i \%_i M_i \\ &= \%_{204} \times M_{204} + \%_{206} \times M_{206} + \%_{207} \times M_{207} + \%_{208} \times M_{208} \end{aligned}$$

Or on a par définition de la masse atomique :

$$M_i = A_i \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut donc calculer :

$$M_{Pb} = 0,014 \times 204 + 0,241 \times 206 + 0,221 \times 207 + 0,524 \times 208 = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II.6 L'énergie de cohésion d'un noyau se calcule par la formule d'Einstein :

$$E_{cohesion} = \Delta mc^2$$

où c est la célérité de la lumière et Δm le défaut de masse en kg, c'est à dire la différence entre la masse totale de ses constituants séparés et la masse du noyau. Déterminer la valeur numérique en eV de l'énergie de cohésion d'un noyau de l'isotope 208 du plomb.

Calculons le défaut de masse :

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - m_{^{208}_{\text{Pb}}} = 1,711797553 \text{ u}$$

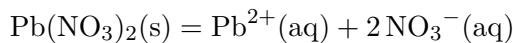
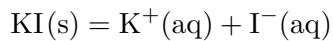
Et donc :

$$\begin{aligned} E_{cohesion} &= \Delta mc^2 \\ &= 1,711797553 \times 1,660538921 \cdot 10^{-27} \times (3,00 \cdot 10^8)^2 \\ &= 2,558255869 \cdot 10^{-10} \text{ J} \\ &= 1,60 \cdot 10^9 \text{ eV} \end{aligned}$$

II.2 Etude des équilibres mis en jeu dans l'expérience

II.7 Ecrire les deux équations-bilan permettant d'obtenir les solutions (S_1) et (S_2) à partir des solides correspondants. Déterminer les concentrations des ions contenus dans les solutions (S_1), (S_2) et (S_3). Pour cette dernière, on considérera l'état initial théorique après mélange mais avant toute précipitation.

Les équations des réactions de dissolution sont :



On peut donc déterminer les concentrations :

$$[\text{K}^+]_1 = [\text{I}^-]_1 = C_1$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_2 = C_2$$

$$[\text{NO}_3^-]_2 = 2C_2$$

Après le mélange, on a alors dans (S_3) :

$$[\text{K}^+]_{i,3} = [\text{I}^-]_3 = \frac{V_1}{V_3} C_1 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{i,3} = C_2 = \frac{V_2}{V_3} C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-]_{i,3} = 2 \frac{V_2}{V_3} C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.8 Préciser si les états finaux atteints pour les solutions (S_1) et (S_2) sont des états d'équilibre ou non. Justifier.

Dans les deux cas, les solutions sont limpides. Il n'y a donc plus de solide. Cela ne peut donc pas être un état d'équilibre. Il s'agit donc dans chaque cas d'une rupture d'équilibre.

II.9 Proposer un protocole détaillé pour préparer la solution (S_2) à partir de nitrate de plomb solide.

Déterminons la masse nécessaire de nitrate de plomb :

$$m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Pb}^{2+}} M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = C_2 V_2 M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 9,9 \text{ g}$$

Voici donc le protocole : Introduire dans une fiole jaugée de 100 mL 9,9 g de nitrate de plomb. Ajouter de l'eau jusqu'aux trois quarts, agiter jusqu'à dissolution complète et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

II.10 Sachant que la verrerie utilisée pour préparer la solution (S_2) possède une tolérance de 0,15 mL et que la balance a une erreur maximale tolérée de 0,01 g, évaluer l'incertitude-type sur la concentration molaire de la solution (S_2) ainsi préparée. Indiquer également l'incertitude-type relative.

On peut déterminer les incertitudes types sur le volume et sur la masse :

$$u_V = \frac{\delta V}{\sqrt{3}} = 8,6603 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_m = \frac{\delta m}{\sqrt{3}} = 5,7735 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

On peut donc ensuite propager les erreurs :

$$u_{C_2,\text{rel}} = \sqrt{\left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} = 1,04 \cdot 10^{-3}$$

On en déduit alors :

$$u_{C_2} = u_{C_2,\text{rel}} \times C_2 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On élargit :

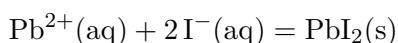
$$u'_{C_2} = 2u_{C_2} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement :

$$C_2 = 0,3000 \pm 0,0006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.11 Écrire l'équation de la réaction de précipitation (RP) qui se produit lorsqu'on mélange les solutions (S_1) et (S_2), en choisissant pour coefficients stoechiométriques les plus petits entiers possibles. La constante d'équilibre associée à cette réaction (RP) a pour valeur $K^o = 1,2 \cdot 10^8$ à 25°C.

La réaction est :



II.12 Après une agitation suffisamment longue de (S_3) à température ambiante, la quantité de précipité n'évolue plus.

a) Préciser si l'état final est un état d'équilibre ou non.

Le quotient de réaction associé à la réaction précédente est :

$$Q_r = \frac{a_{\text{PbI}_2}}{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{I}^-}^2} = \frac{C^{o3}}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}$$

Ainsi la concentration des deux ions ne peut pas être nulle à l'état final. Et l'énoncé précise

spécifiquement la présence de PbI_2 solide. Ainsi tous les constituants sont présents à l'état final, il s'agit donc d'un état d'équilibre.

- b) Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction de précipitation.

	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2\text{I}^-(\text{aq})$	$= \text{PbI}_2(\text{s})$
EI	$n_{o,\text{Pb}^{2+}}$	n_{o,I^-}	0
En cours : ξ	$n_{o,\text{Pb}^{2+}} - \xi$	$n_{o,\text{I}^-} - 2\xi$	ξ
EF : ξ_{eq}	$n_{o,\text{Pb}^{2+}} - \xi_{eq}$	$n_{o,\text{I}^-} - 2\xi_{eq}$	ξ_{eq}

- c) Déterminer la quantité de matière de précipité formé dans l'état final, ainsi que la concentration de tous les ions dans la solution surnageante.

Réponse 1 : Au vu de la valeur de la constante de réaction, on considère la précipitation comme quantitative. Le réactif limitant est le plomb. On a alors :

$$\xi_{max} = n_{\text{Pb}^{2+},o} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On en déduit alors l'état final :

Spèce	Pb^{2+}	I^-	PbI_2
n (mmol)	0	60	30

Réponse 2 : A l'état final, il y a équilibre. Donc on peut appliquer la loi d'action des masses.

On a alors :

$$K^o = \frac{C^{o3}}{[\text{Pb}^{2+}]_{eq}[\text{I}^-]_{eq}^2}$$

Avec le tableau d'avancement, on trouve :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{eq} = \frac{n_{o,\text{Pb}^{2+}} - \xi_{eq}}{V_3} = [\text{Pb}^{2+}]_{i,3} - x_{eq}$$

$$[\text{I}^-]_{eq} = \frac{n_{o,\text{I}^-} - 2\xi_{eq}}{V_3} = [\text{I}^-]_{i,3} - 2x_{eq}$$

On a donc :

$$K^o = \frac{C^{o3}}{([\text{Pb}^{2+}]_{i,3} - x_{eq})([\text{I}^-]_{i,3} - 2x_{eq})^2}$$

Finalement on obtient l'équation de degré 3 :

$$([\text{Pb}^{2+}]_{i,3} - x_{eq})([\text{I}^-]_{i,3} - 2x_{eq})^2 K^o - 1 = 0$$

La résolution numérique donne :

$$x_{eq} = 0,099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'état final est donc le suivant :

Spèce	Pb^{2+}	I^-	PbI_2
n (mmol)	0,3	60,6	29,7

II.13 Déterminer le volume d'eau minimal à ajouter à (S_3) pour observer la disparition du précipité jaune.

On considère la situation où il reste un unique grain de solide. Autrement dit, il a approximativement disparu mais on peut quand même considérer qu'il s'agit d'un état d'équilibre. On a donc :

Spèce	Pb^{2+}	I^-	PbI_2
n (mmol)	30	60	$\simeq 0$

Et la loi d'action des masses donne :

$$K^o = \frac{C^{o3}}{[\text{Pb}_2^+]_{eq}[\text{I}^-]_{eq}^2} = \frac{V_3'^3 C^{o3}}{n_{\text{Pb}_2^+, eq} n_{\text{I}^-, eq}^2}$$

Et donc :

$$V_3' = \sqrt[3]{\frac{K^o n_{\text{Pb}_2^+, eq} n_{\text{I}^-, eq}^2}{C^{o3}}} = 23,5 \text{ L}$$

Il faut donc ajouter 23200 mL puisqu'il y a déjà 300 mL au début.

II.14 Préciser si la réaction de précipitation est endothermique ou exothermique. Justifier.

Chauder fait disparaître le précipité. Ainsi, l'augmentation de température entraîne une diminution de l'avancement et donc une diminution de la constante de réaction chimique. La réaction est donc exothermique.

II.15 Déterminer la valeur de K^o à la température précise T_o où la solution devient limpide lors du chauffage.

On considère le moment où le dernier grain de solide disparaît. La température vaut donc T_o . Le solide a quasiment disparu mais il y a quand même équilibre. On peut alors écrire :

$$K^{o'} = \frac{C^{o3}}{([\text{Pb}^{2+}]_{i,3} - x'_{eq})([\text{I}^-]_{i,3} - 2x'_{eq})^2}$$

Et on a :

$$x'_{eq} \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Finalement :

$$K^{o'} = \frac{C^{o3}}{([\text{Pb}^{2+}]_{i,3})([\text{I}^-]_{i,3})^2} = 2,5 \cdot 10^2$$

II.16 Expliquer le phénomène de la pluie dorée. Pourquoi, selon vous, cette pluie apparaît-elle à une température inférieure à T_o ?

La pluie dorée est donc la réapparition du précipité lors du refroidissement de la solution. On la voit à une température inférieure à T_o car les premiers grains sont trop petits pour être visibles.

II.17 On introduit une quantité $n_o = 0,0100 \text{ mol}$ d'iodure de plomb solide dans une fiole jaugée de volume $V_o = 200 \text{ mL}$, on complète progressivement au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant longuement entre chaque ajout. La température est de 25°C . Décrire l'état final attendu : solution limpide ou saturée, concentrations des ions dans la solution, quantité de solide restant éventuellement.

On considère la réaction dans le sens de la dissolution. On a alors :

$$K_{-1}^o = \frac{1}{K^o} = 8,3 \cdot 10^{-9}$$

Le tableau d'avancement est :

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	=	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2\text{I}^-(\text{aq})$
EI	n_o, PbI_2		0	0
En cours : ξ	$n_o, \text{PbI}_2 - \xi$		ξ	2ξ
EF : ξ_f	$n_o, \text{PbI}_2 - \xi_f$		ξ_f	$2\xi_f$

On suppose un état final équilibré. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K_{-1}^o = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}{C^{o3}} = \frac{4x_f^3}{C^{o3}}$$

On en déduit :

$$x_f = C^o \sqrt[3]{\frac{K_{-1}^o}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On détermine alors l'état final :

Spèce	Pb ²⁺	I ⁻	PbI ₂
n (mmol)	0,26	0,52	-0,38

Cet état final n'est pas acceptable. L'hypothèse est donc fausse : l'état final n'est pas un état d'équilibre. On considère alors une réaction totale. On a donc finalement :

Spèce	Pb ²⁺	I ⁻	PbI ₂
n (mmol)	0,1	0,2	0

FIN DE L'ÉNONCÉ