I Semaine 23

Sujet I

Question de cours : Diagramme (P, T) d'un corps pur : tracé, identification des phases, noms des courbes, noms de points particuliers.

Exercice 1 :
On considère une bouteille de volume constant $V = 10\,\mathrm{L}$ contenant de l'hélium, modélisé comme un gaz parfait monoatomique, à la pression $p = 2,1$ bar et à la température $T = 300\,\mathrm{K}$.
Données : masse molaire de l'hélium $M = 4,0\,\mathrm{g.mol^{-1}}$, constante de Boltzmann $k_B = 1,38.10^{-23}\,\mathrm{J.K^{-1}}$.
1. Calculer la masse m d'hélium contenue dans une bouteille et la densité particulaire $n^\star$.
2. Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes.
3. A la suite de l'ouverture de la bouteille, la pression passe de $p' = 1,4$ à la température $T' = 290\,\mathrm{K}$. Calculer la masse Δm de gaz qui s'est échappé de la bouteille.
4. A quelle température T'' faudrait-il porter le gaz pour atteindre à nouveau la pression p ?

Exercice II

Les nombres d'oxydation à considérer pour l'élément mercure Hg sont les nombres, 0, $+I$ et $+II$.
Le mercure liquide est seul dans sa phase. La température sera toujours égale à 298 K.
Données :
- Masses atomiques molaires en $\mathrm{g.mol^{-1}}$: Hg : 200,6 ; O : 16,9 ; H : 1,0.
- 1 Faraday : $\mathcal{F} = 96500\,\mathrm{C.mol^{-1}}$.
- $\dfrac{RT}{\mathcal{F}}\ln(10) = 0,06\,\mathrm{V}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Produit de solubilité : $Ks_1(Hg(OH)_{2(s)}) = 2,36.10^{-26}$; $Ks_2(Zn(OH)_{2(s)}) = 7,08.10^{-18}$.
- Potentiels standard à $pH = 0$:

Couple	Hg_2^{2+}/Hg	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	Hg^{2+}/Hg	O_2/H_2O	Zn^{2+}/Zn
E° V	0,80	0,91	0,85	1,23	−0,76

1. L'ion mercureux existe en solution aqueuse acide sous la forme d'un ion condensé dimère de formule Hg_2^{2+}. Ecrire la demi-équation rédox associée au couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+}.
2. L'ion mercureux Hg_2^{2+} est oxydé en solution acide en ion mercurique Hg^{2+} par le dioxygène O_2 dissout dans l'eau.
Justifier qualitativement cette observation pour $pH = 0$ et écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
3. Afin de conserver une solution acide d'ions Hg_2^{2+} au laboratoire, on y introduit quelques gouttes de mercure liquide. Les ions Hg_2^{2+} sont ainsi régénérés, au fur et à mesure de leur oxydation par le dioxygène atmosphérique.
Quelle réaction peut se produire entre l'ion mercurique Hg^{2+} et le mercure Hg introduit ? Justifier.
Calculer la constante d'équilibre de cette réaction rapportée à une mole d'ions mercurique.
4. Application : Une solution S, de concentration initiale $0,1\,\mathrm{mol.L^{-1}}$ en ions mercureux Hg_2^{2+} a été partiellement oxydée par le dioxygène dissous. Elle contient maintenant $0,02\,\mathrm{mol.L^{-1}}$ d'ions mercurique et on considère qu'il ne reste plus de dioxygène dans cette solution.
Quelle est la concentration des ions mercureux restant dans cette solution ?
5. Afin de régénérer les ions mercureux, on ajoute sans variation de volume quelques gouttes de mercure liquide. Quelle est la concentration en ions mercurique après cette addition sachant qu'il reste du mercure liquide ? Quel est le pourcentage des ions mercurique ainsi éliminés ?

Une pile bouton au mercure est modélisée par :

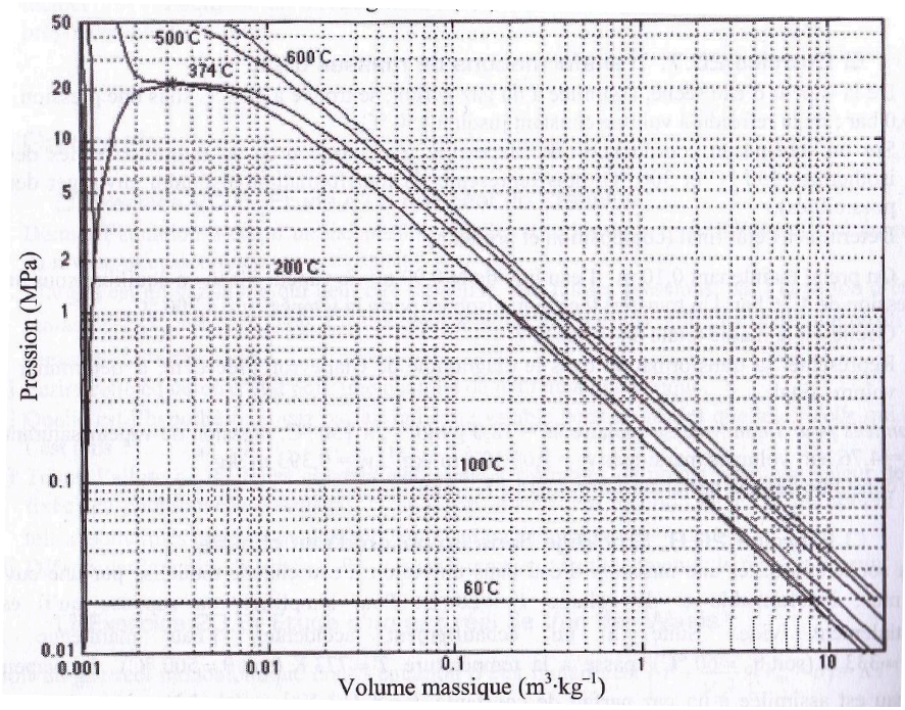
$$Hg_{(l)}|Hg(OH)_{2(s)}|Na^+, HO^-|Zn(OH)_{2(s)}|Zn_{(s)}$$

La demi-pile (1) contient du mercure liquide $Hg_{(l)}$ au contact d'hydroxyde de mercure solide $Hg(OH)_2$ et d'une solution de soude concentrée.
La demi-pile (2) contient du zinc métallique Zn au contact d'hydroxyde de zinc solide $Zn(OH)_2$ et de la même solution de soude.
6. Exprimer les potentiel E_1 et E_2 des couples oxydant-réducteur de chaque demi-pile en fonction des potentiels standards fournis, des produits de solubilité des hydroxydes, du produit ionique de l'eau et du pH de la solution de soude. Donner les expressions numériques de E_1 et E_2, en volt, en fonction du pH ; en déduire le pôle positif et le pôle négatif de la pile.
7. Montrer que la force électromotrice, e, de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte. Quelle est sa valeur ?
8. Ecrire les équations des réactions électrochimiques à chaque électrode ainsi que que l'équation-bilan de la réaction se produisant dans la pile entre les espèces solides.
9. On veut conférer à cette pile une autonomie de 2 A. h à 298 K. Quelle est la masse minimale d'hydroxyde mercurique doit-on utiliser ?

Sujet II

Question de cours : Diagramme de Clapeyron d'un corps pur : courbe de saturation, courbes isothermes, théorème des moments.

Exercice 1 :



Une masse $m = 100\,\text{kg}$ d'eau chaude est stockée dans une cuve fermée de volume $V_0 = 200\,\text{L}$, que l'on modélise comme étant indéformable. Pour simplifier, on ne tient pas compte de l'air contenu dans la cuve en plus de l'eau. Suite à un échauffement accidentel, l'eau normalement maintenue à $T_0 = 60\,°\text{C}$ passe à $T = 500\,°\text{C}$.
La vapeur d'eau est modélisée par un gaz parfait. On tient compte de la légère compressibilité et dilatabilité de l'eau liquide par une équation d'état de la forme :

$$ln\frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)$$

avec $\alpha = 3,0.10^{-4}\,\text{K}^{-1}$ et $\chi_T = 5,0.10^{-10}\,\text{Pa}^{-1}$.
1. En utilisant le diagramme de Clapeyron, déterminer la composition du mélange liquide-gaz initial.
2. Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Déterminer la pression P correspondante. Commenter.
3. La soupape de sécurité permet au fur et à mesure du chauffage de laisser de la vapeur d'eau s'échapper : la cuve est finalement presque vide et ne contient plus que $m' = 400\,\text{g}$ d'eau. Déterminer la pression finale et conclure.

Exercice II

On dispose d'une solution d'étain (II), c'est-à-dire contenant des ions stanneux Sn^{2+}, de concentration inconnue c. L'objectif du dosage est de déterminer cette concentration. Le mode opératoire proposé est le suivant :
- dans un erlenmeyer de 100 mL, verser $10,0$ mL de la solution d'étain (II) à doser.
- sous forte agitation, ajouter lentement $5,0$ mL d'une solution de diiode de concentration $c_0 = 0,100\,\text{mol.L}^{-1}$. Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution de diiode au contact de la solution à doser, puis la coloration jaune persiste.
- on ajoute 5 gouttes d'empois d'amidon.
- on dose le diiode qui n'a pas réagi par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_0' = 0,050\,\text{mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange à doser.

1. Quel est le nom de l'instrument de verrerie utiliser pour prélever les $10,0$ mL de la solution à doser et pour les verser dans l'erlenmeyer ?
2. Lors d'un dosage volumétrique qu'appelle-t-on équivalence ?
3. Ecrire l'équation de la réaction entre le diiode et le cation stanneux Sn^{2+}.
4. Ecrire l'équation de la réaction entre le diiode et l'anion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
5. Montrer qualitativement que ces réactions peuvent a priori servir à un dosage.
6. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre le diiode et l'ion stanneux.

En respectant à la lettre le mode opératoire ci-dessus, lors du dosage diiode/thiosulfate, un étudiant repère un volume équivalent V_{eq} égal à $0,9$ mL.
7. Déterminer la valeur de la concentration c ainsi obtenue.
8. Lorsque l'étudiant présente ses résultats à son professeur, ce dernier lui indique que ses valeurs sont sujettes à caution et lui demande de recommencer le dosage après avoir dilué 10 fois la solution de thiosulfate de sodium et en conservant le reste du protocole opératoire.
Pourquoi les résultats sont-ils discutable ? Que penser de la modification apportée par le professeur ?
Données :

Couple	Sn^{4+}/Sn^{2+}	I_2/I^-	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	O_2/H_2O
E° V	$0,15$	$0,62$	$0,09$	$1,23$

Sujet III

Question de cours : Travail des forces de pression : expression général et cas isotherme.

Exercice 1 :

L'ammoniac NH_3 est un des composés les plus synthétisés au monde. Outre ses propriétés de réfrigérant, il sert à la synthèse de nombreux autres composés dont ceux de fort tonnage utilisés comme engrais. Ce gaz incolore est irritant, il possède une odeur piquante, il brûle les yeux et les poumons. Sa masse molaire est de $17,0\,\mathrm{g.mol^{-1}}$. On s'intéresse à son stockage dans une usine chimique, dans une citerne de $40\,\mathrm{m^3}$ ne contenant que de l'ammoniac pur (par d'air).
La masse volumique du liquide et la pression de vapeur saturante sont tabulées pour différentes températures dans les tables thermodynamiques. On modélise l'ammoniac en phase gazeuse par un gaz parfait.
1. Exprimer les volumes massiques v_L et v_G des phases liquide et gaz de l'ammoniac dans un mélange diphasé en fonction des données. Les calculer numériquement pour une température de $20\,^\circ\mathrm{C}$.
2. Le point critique de l'ammoniac se trouve à $132\,^\circ\mathrm{C}$ et $1,13.10^7\,\mathrm{Pa}$. Expliquer pourquoi il s'agit de la dernière ligne des tables données.
3. Expliquer pourquoi stocker un fluide dans de bonnes conditions de sécurité demande que le volume massique du fluide transporté soit supérieur au volume critique. On pourra s'appuyer sur le schéma d'un diagramme de Clapeyron.
4. En déduire la masse maximale d'ammoniac qui peut être stockée dans la citerne.
5. A partir de quelle masse l'ammoniac dans la citerne se trouve-t-il uniquement sous forme gazeuse ?
6. Une masse $m = 2,0.10^3\,\mathrm{kg}$ d'ammoniac se trouve dans la citerne. En déduire la masse de liquide.

T (K)	T (°C)	ρ (kmol·m^{-3})	ρ (g·cm^{-3})	T (K)	T (°C)	ρ (kmol·m^{-3})	ρ (g·cm^{-3})
195,41	-77,74	43,141	0,73473	307,54	34,39	34,49481	0,58748
209,43	-63,72	42,18814	0,71851	314,55	41,4	33,8376	0,57629
216,43	-56,72	41,7018	0,71022	321,55	48,4	33,15699	0,5647
223,44	-49,71	41,20831	0,70182	328,56	55,41	32,44971	0,55265
230,45	-42,7	40,70721	0,69328	335,57	62,42	31,71174	0,54008
237,46	-35,69	40,19801	0,68461	342,58	69,43	30,93791	0,5269
244,47	-28,68	39,68014	0,67579	349,59	76,44	30,12154	0,513
251,47	-21,68	39,153	0,66681	356,59	83,44	29,25362	0,49822
258,48	-14,67	38,61587	0,65767	363,6	90,45	28,32158	0,48234
265,49	-7,66	38,06799	0,64834	370,61	97,46	27,30699	0,46507
272,5	-0,65	37,50846	0,63881	377,62	104,47	26,18088	0,44589
279,51	6,36	36,93628	0,62906	384,63	111,48	24,89312	0,42395
286,51	13,36	36,35028	0,61908	391,63	118,48	23,34202	0,39754
293,52	20,37	35,74912	0,60884	398,64	125,49	21,24885	0,36189
300,53	27,38	35,13125	0,59832	405,65	132,5	13,907	0,23685

T (K)	T (°C)	P (Pa)	T (K)	T (°C)	P (Pa)
195,41	-77,74	6,1111E3	307,54	34,39	1 322 221,61
209,43	-63,72	17 225,55	314,55	41,4	1 610 560,61
216,43	-56,72	27 298,34	321,55	48,4	1 944 234,67
223,44	-49,71	41 852,22	328,56	55,41	2 327 667,42
230,45	-42,7	62 285,62	335,57	62,42	2 765 465,61
237,46	-35,69	90 246,28	342,58	69,43	3 262 426,07
244,47	-28,68	127 635,87	349,59	76,44	3 823 545,68
251,47	-21,68	176 609,76	356,59	83,44	4 454 034,23
258,48	-14,67	239 572,65	363,6	90,45	5 159 330,12
265,49	-7,66	319 171,03	370,61	97,46	5 945 118,79
272,5	-0,65	418 283,57	377,62	104,47	6 817 353,85
279,51	6,36	540 010,31	384,63	111,48	7 782 280,7
286,51	13,36	687 661,77	391,63	118,48	8 846 462,79
293,52	20,37	864 748,68	398,64	125,49	10 016 810,23
300,53	27,38	1 074 973,12	405,65	132,5	1,1301E7

Exercice II

La chaine électrochimique de l'accumulateur peut être symbolisée de la manière suivante :

$$(-)Cd|Cd(OH)_2|(K^+, HO^-)||Ni_2O_3|Ni(OH)_2|Ni(+)$$

Le nickel métallique Ni sert uniquement de collecteur de courant, tandis que le cadmium participe à la réaction d'électrode.

1. Déterminer la position de l'anode et celle de la cathode, lors de la charge, puis de la décharge de l'accumulateur. Rappeler la différence chimique essentielle existant entre une pile et un accumulateur.

2. Indiquer les nombres d'oxydation des éléments métalliques dans les différentes espèces chimiques dans lesquelles ils sont engagés. En déduire les couples d'oxydoréduction mis en jeu au cours du fonctionnement de l'accumulateur.

3. Définir les réactions d'électrodes, à la charge, puis à la décharge de l'accumulateur.

4. En déduire les réactions globales de charge, puis de décharge de l'accumulateur.

5. Ce type d'accumulateur porte le nom d'accumulateur alcalin. Expliquer cette terminologie.

On charge cet accumulateur pendant 10 heures sous une différence de potentiel $U = 1,8\,\text{V}$ et une intensité $I = 0,5\,\text{A}$.

6. Déterminer la charge Q_{ch} transmise ainsi à l'accumulateur. La notice de l'appareil indique qu'il faut l'ouvrir pendant la charge. Quelle est la raison de cette précaution ?

7. Dresser un tableau d'avancement de la réaction de charge, puis déterminer la relation qui existe entre la quantité de charge d'électrique consommée dans l'appareil au cours de la charge, et la quantité d'élément cadmium transformée par la réaction d'électrode.

8. Déterminer les masses de nickel et de cadmium ainsi transformées pendant cette charge.

9. Calculer la quantité d'énergie échangée W reçue par l'accumulateur. La partie qui y est stockée est-elle présente sous forme d'énergie électrique, ou sous forme d'énergie chimique ?