

THERMODYNAMIQUE : Diagramme binaire HCl/H₂O

Q1)

Domaines	nature	Domaines	nature
A	1 phase vapeur (HCl _(gaz) + H ₂ O _(gaz))	C	1 phase liquide (HCl _(liq) + H ₂ O _(liq))
B	1 phase vapeur (HCl _(gaz) + H ₂ O _(gaz)) 1 phase liquide (HCl _(liq) + H ₂ O _(liq))	D	1 phase vapeur (HCl _(gaz) + H ₂ O _(gaz)) 1 phase liquide (HCl _(liq) + H ₂ O _(liq))

La frontière A / B et D représente la courbe de **rosée**.

La frontière C / B et D représente la courbe **d'ébullition**.

E : point homoazéotrope, au point E il y a changement d'état à température constante, la vapeur et le liquide y ont la même composition.

Q2) Composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur, à 25 °C sous une pression de 1 bar
On lit la composition massique de la phase liquide à 25 °C : **w(HCl) = 0,37**.

Calcul de la solubilité

Par définition de la fraction massique : $w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{HCl}) + m(\text{H}_2\text{O})}$ avec $m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$

soit $m(\text{HCl}) = \frac{w(\text{HCl})m(\text{H}_2\text{O})}{1 - w(\text{HCl})} = 0,59 \text{ kg}$, soit $n_{\text{HCl}} = 0,587/36,5 =$ **16 mol de HCl par kilogramme d'eau**.

A 298 K, HCl pur est gazeux. On cherche donc le volume de gaz à solubiliser sous 1 bar :

$$V = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot RT}{P} = \frac{16,1 \times 8,314 \times 298}{1 \cdot 10^5} = 0,4 \text{ m}^3$$

Q3) Une solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

a) On lit sur la courbe d'ébullition la température de début d'ébullition : **40 °C**.

b) À 90 °C, on lit sur la courbe d'ébullition $w_l = 0,25$ (point L) et sur la courbe de rosée : $w_v = 0,85$ (point V).
On note M le point d'abscisse $w = 0,33$ et d'ordonnée 90 °C.

Par le théorème des moments : $m^{liq} = \frac{MV}{LV} m^{tot} = 0,87 \text{ kg}$.

c) masse de vapeur $m^{vap} = m^{tot} - m^{liq}$ soit **$m^{vap} = 0,13 \text{ kg}$**

d) masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur : **$m_{\text{HCl}}^{vap} = w_v \cdot m^{vap} = 0,11 \text{ kg}$** ($0,85 \times 0,13$)

THERMODYNAMIQUE : Étude des moteurs de la sonde Rosetta

Q4) Calculons les nombres de moles des réactifs embarqués :

monométhylhydrazine $n_1 = \frac{660}{46 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}$;

peroxyde d'azote $n_2 = \frac{1060}{92 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ mol}$

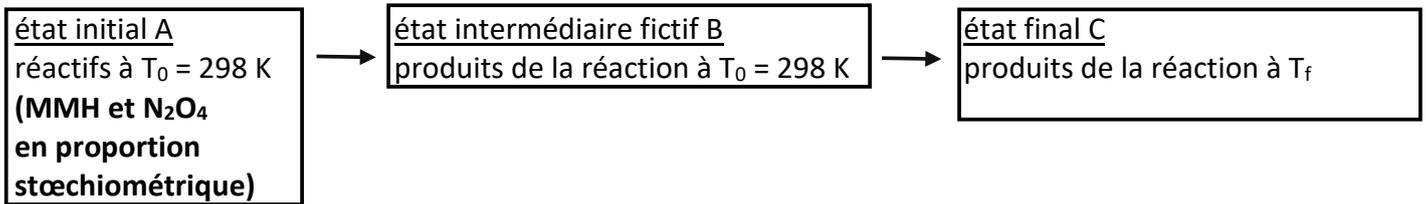
Pour être en proportion stœchiométrique, il faudrait : $n_1 = \frac{n_2}{\frac{5}{4}} = \frac{4}{5} \cdot n_2 = 0,96 \cdot 10^4 \text{ mol}$

Le peroxyde d'azote est donc en défaut, c'est le réactif limitant.

Q5) $\Delta_r H^\circ = -1229 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

⇒ **La réaction est exothermique, le transfert thermique est négatif** (à T et P fixées $Q_p = \Delta_r H^\circ \cdot \xi$). Cela conduit à un **échauffement du milieu réactionnel**.

Q6) Modélisation : attention ici le mélange est stœchiométrique, cela ne signifie pas forcément que l'on part de 1 mol de MMH. **On note n le nombre de mol de MMH et on adapte la stœchiométrie pour N_2O_4** .



Q6) Lors d'une **transformation monobare** d'un système, on montre que la variation d'enthalpie ΔH est égale au transfert thermique Q entre le système et le milieu extérieur. La fonction d'état, **enthalpie H**, est donc bien adaptée ici.

Q7) Pour la réaction isotherme AB à $T_0 = 298 \text{ K}$: $\Delta H_{AB} = \xi \cdot \Delta_r H^\circ$. Déterminons l'avancement de la réaction :

	ξ	$\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2(\text{g}) + \frac{5}{4} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = \frac{9}{4} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$				
État initial	0	n	$\frac{5}{4} \cdot n$	0	0	0
État final	n	0	0	$\frac{9}{4} n$	3.n	n

Les réactifs sont en proportion stœchiométrique et la réaction est totale, $\xi = n \text{ mol}$

⇒ On a donc : $\Delta H_{AB} = n \cdot \Delta_r H^\circ$

Pour la transformation BC, on a échauffement des espèces présentes après la réaction de T_0 à T_f .

Les capacités thermiques à pression constantes étant supposées invariables en fonction de la température, on a :

⇒ $\Delta H_{BC} = \left[\frac{9}{4} n \cdot c_p^\circ(\text{N}_2) + 3n \cdot c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + n \cdot c_p^\circ(\text{CO}_2) \right] \times (T_f - T_0)$

⇒ **La transformation réelle étant supposée adiabatique et monobare, on aura $\Delta H_{AC} = 0$**

Q8) On peut écrire, l'enthalpie étant une fonction d'état $\Delta H_{AC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} = 0$

L'équation vérifiée par T_f est donc :

$$\Delta_r H^\circ + \left[\frac{9}{4} C_{pm}^\circ(\text{N}_2) + 3C_{pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_{pm}^\circ(\text{CO}_2) \right] \cdot (T_f - T_0) = 0$$

$$T_f = T_0 - \frac{\xi \cdot \Delta_r H^\circ}{\frac{9}{4} C_{pm}^\circ(\text{N}_2) + 3C_{pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_{pm}^\circ(\text{CO}_2)}$$

L'application numérique donne $T_f = 6,3 \cdot 10^3 \text{ K}$

Cette température est largement supérieure à la température finale réellement observée, la transformation n'étant pas parfaitement adiabatique, les réactifs ne sont pas en proportions stœchiométriques et les C_{pm}° dépendant de la température.

I- L'atome d'hydrogène

Q9) Les nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ :

n : **nombre quantique principal**. n définit les **couches électroniques** des atomes, il est forcément entier et positif.

ℓ : **nombre quantique secondaire**. Il s'agit d'un nombre entier positif ou nul lié au nombre quantique principal n par la relation : $0 \leq \ell \leq n - 1$. Il définit les **sous-couches électroniques** des atomes.

m_ℓ : **nombre quantique magnétique**. Il s'agit d'un nombre entier lié au nombre quantique secondaire ℓ par la relation : $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$. Il correspond à la projection du moment angulaire orbital de l'électron sur l'axe de quantification, **cela permet de distinguer les orbitales atomiques au sein des sous-couches électroniques par leur orientation sur les axes.**

(Ainsi les sous-couches s , identifiées par $\ell = 0$, n'ont qu'une seule orbitale, tandis que sous-couches p , identifiées par $\ell = 1$, comptent trois orbitales (pour $m_\ell = -1, 0$ et 1), les sous-couches d , identifiées par $\ell = 2$, en comptent cinq (pour $m_\ell = -2, -1, 0, 1$ et 2), etc.)

Q10) La fonction d'onde peut s'écrire sous la forme : $\psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$, $R_{n,\ell}(r)$ étant la partie radiale.
La partie radiale dépend donc de n et de ℓ .

Ainsi pour l'OA 1s : $n=1$ et $\ell=0$; pour l'OA 2s : $n=2$ et $\ell=0$

Q11) Aux maximas la densité de probabilité est la plus élevée. Pour $P_{1,0}(r)$ le maximum est à $r=a_0$.

On définit le **rayon d'une fonction propre, ou de l'orbitale atomique** comme le rayon de maximum de densité de probabilité de présence radiale.

En comparant les courbes $P_{1,0}(r)$ $P_{2,0}(r)$ et $P_{3,0}(r)$, ce maximum croît :

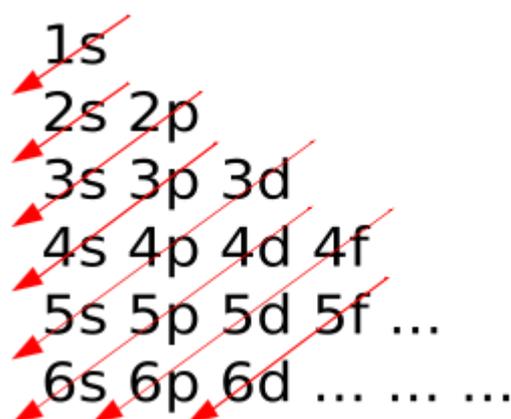
Le rayon d'une orbitale atomique croît avec n et dépend peu de la valeur de ℓ

Q12) Le cuivre appartient au bloc d de la classification.

Q13) Règle de Klechkowski

Le remplissage des orbitales s'effectue selon les **énergies croissantes** ce qui correspond à des valeurs de $(n + \ell)$ croissant. Si 2 valeurs de $n+\ell$ sont égales, le remplissage de la case ayant la valeur de n la plus faible est prioritaire.

Le **diagramme de Klechkowski** (ci-contre) est un moyen mnémotechnique permettant de retrouver cette règle. On accède ainsi à l'ordre de remplissage des sous-couches électroniques d'un élément chimique.



chaque flèche rouge diagonale correspond à une valeur de $n+\ell$.

Ainsi pour le cuivre, on attend : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

Q14) la couche de valence du cuivre est $4s^2 3d^9$.

La plus grande valeur de n observée est n=4. Il est donc que la 4^{ème} ligne de la classification. Le décompte des électrons de valence est de 11, il est dans 11^{ème} colonne.

Q15) En réalité la couche de valence du cuivre est $4s^1 3d^{10}$.

On peut en déduire celle de l'ion cuivre Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. (On retire l'électron 4s en premier)

Analyse d'un laiton

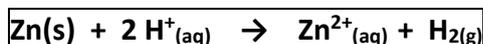
Q16) un acide fort se dissocie totalement dans l'eau.

On aura donc: $H_2SO_{4(aq)} + H_2O(liq) \rightarrow 2 H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$

Q17) Les espèces présentes sont : H^+ , $Zn_{(s)}$ et $Cu_{(s)}$

On analyse les données thermodynamiques, elles montrent que l'on doit considérer une réaction **d'oxydo-réduction**

En traçant le diagramme de prédominance des espèces présentes H^+ , $Zn_{(s)}$ et $Cu_{(s)}$, seul le zinc présente un domaine disjoint de H^+ . On peut aussi faire une échelle. Ainsi, si le pH est voisin de 0, seul le zinc est oxydé dans cette opération :



Le gaz formé est du dihydrogène, et le métal restant est donc le cuivre.

Q18) La réaction de titrage doit être rapide, quantitative* et unique.

Q19) On fait ici l'hypothèse que le dihydrogène a une solubilité négligeable dans la solution d'acide sulfurique; le dihydrogène formé doit être quantitativement récupéré (ce qui sera le facteur d'incertitude principal lors de ce titrage).

→

*on peut le vérifier par le calcul de K°

→ On suppose que le gaz est parfait.

$$\text{Or : } n_{\text{formé}}(H_2) = n_i(Zn) \quad \text{avec : } n_i(Zn) = \frac{m_i(Zn)}{M(Zn)} = \frac{p_{Zn} \cdot m_i(\text{laiton})}{M(Zn)} \quad \text{et} \quad n_{\text{formé}}(H_2) = \frac{V_{\text{récupéré}}(H_2)}{V_m}$$

$$\text{Ainsi } p_{Zn} = \frac{M(Zn) \cdot V_{\text{récupéré}}(H_2)}{m_i(\text{laiton}) \cdot V_m}$$

On trouve : $p_{Zn} = 24\%$

Q20) L'acide nitrique contient des ions nitrate qui présentent, en milieu acide, un domaine disjoint du cuivre, ils peuvent oxyder le cuivre en ions Cu^{2+} . Cela permet la mise en solution complète du laiton les deux métaux sont oxydés par les ions nitrate sous la forme d'ions Zn^{2+} et Cu^{2+} .

Q21) Les ions Zn^{2+} sont nettement moins oxydants que les ions Cu^{2+} , et ne peuvent pas oxyder I^- en I_2 car ils présentent un domaine de prédominance commun avec les ions iodures ($E^\circ(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0,76 \text{ V}$ versus $E^\circ(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V}$), la présence des ions Zn^{2+} ne perturbe donc pas ce titrage indirect des ions Cu^{2+} .

Q22) Dans ce titrage indirect, l'espèce titrée (ions Cu^{2+}) doit être le réactant limitant de la première transformation, de sorte que I^- doit être employé en excès (en pratique, large excès) par rapport à la stœchiométrie. Ainsi, l'iodure de potassium doit être introduit en excès, mais il n'est pas nécessaire de connaître précisément cette quantité.

Q23) Les deux réactions successives sont quantitatives, ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} n_1(\text{Cu}^{2+}) = 2 n_{\text{formé}}(\text{I}_2) \\ n_{\text{formé}}(\text{I}_2) = n_{\text{thiosulfate eq}} / 2 \end{cases} \quad \text{d'où :} \quad n_1(\text{Cu}^{2+}) = c_{\text{Cu}} \cdot V_0 \quad (V_0 = 25 \text{ mL}) \quad \text{et} \quad n_{\text{thiosulfate versé à l'équivalence}} = C \cdot V_{\text{eq}}$$

$$c_{\text{Cu}} = C \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

et numériquement : $c_{\text{Cu}} = 2,4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

La quantité de matière n_{Cu} de Cu^{2+} issue de la dissolution de 10 g de laiton est donc :

$$n_{\text{Cu}} = c_{\text{Cu}} V_s = C \cdot \frac{V_{\text{eq}} \cdot V_s}{V_0}, \text{ soit une masse } m_{\text{Cu}} = M(\text{Cu}) \cdot C \cdot \frac{V_{\text{eq}} \cdot V_s}{V_0} \text{ et un pourcentage en masse :}$$

$$p_{\text{Cu}} = \frac{M(\text{Cu}) \cdot C \cdot V_{\text{eq}} \cdot V_s}{V_0 \cdot m_1(\text{laiton})}$$

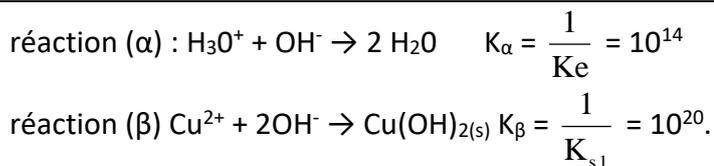
Numériquement : $p_{\text{Cu}} = 76 \%$ (cohérent avec p_{Zn}).

IV- Titrage des ions cuivre par pHmétrie extrait CCP.

Q24) Pour un dosage pHmétrique, on utilise le plus couramment une **électrode de verre** (électrode de mesure indicatrice de la concentration en ion H_3O^+) et une **électrode au calomel saturé*** (électrode de référence). Ces deux électrodes sont souvent combinées.

*on peut citer une autre électrode de référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{electrolyte solution de KCl}$

Q25) Deux réactions possibles : se font :

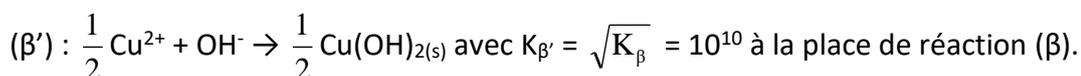


Q26) Le point anguleux traduit l'apparition du précipité à 10mL.

Q27) Le point anguleux traduit l'apparition du précipité à 10mL, la précipitation se fait à partir de 10 mL.

On peut retrouver le résultat en comparant les constantes d'équilibre.

Attention à la stœchiométrie de OH^- (puisque l'on dose par OH^- , il faut le même coefficient stœchiométrique pour les deux réactions avant de comparer les constantes), on a :



En comparant K_α et $K_{\beta'}$, on voit que c'est la réaction (α) qui se fait en premier ($K_\alpha > K_{\beta'}$)

Q28) $V_{\text{éq}\alpha} = 10,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{éq}\beta} = 20,0 \text{ mL}$.

Q29) Pour l'acide nitrique, à l'équivalence : $n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{dosé}} = n_{\text{OH}^-, \text{versé}}$
soit : $C_1 \cdot V_0 = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{éq}\alpha}$ et $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



Lors de la deuxième équivalence attention aux coefficients stœchiométriques des réactifs

Pour les ions cuivre II, à l'équivalence : $n_{\text{Cu}^{2+}, \text{dosé}} = \frac{1}{2} n_{\text{OH}^-, \text{versé}}$

$$C_2 \cdot V_0 = \frac{1}{2} \cdot C_{OH^-} \cdot (V_{\text{éq}\beta} - V_{\text{éq}\alpha})$$

$$C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q30) Si on prend comme point le début de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, soit $\text{pH} = 4,8$, on a :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

La concentration en cuivre a varié uniquement sous l'effet de la dilution soit :

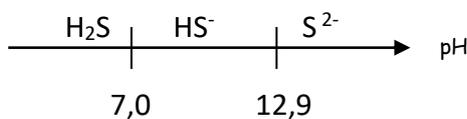
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_2}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On retrouve alors $K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 9,95 \cdot 10^{-21}$

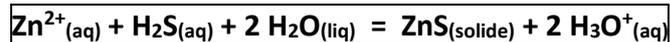
$$K_s \approx 10^{-20}$$

IV- SEPARATION DU CUIVRE ET DU ZINC.

Q31) Pour les espèces sulfurées, on a :



Q32) A $\text{pH} = 0,5$, H_2S prédomine d'où :



Q33) La condition de non précipitation s'écrit : $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{initial}} \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{initial}} < K_s(\text{ZnS})$

$$[\text{S}^{2-}] < 10^{-23,8} / (1,0 \times 10^{-4})$$

$$\text{soit : } [\text{S}^{2-}] < 1,58 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q34) Pour chaque couple acido-basique, on a : $\text{HA}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(liq)} = \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot c^0}$$

On peut en déduire que :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

De plus d'après Q33) on doit avoir : $[\text{S}^{2-}] < 1,58 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} < 0,55$

Q35) On recherche la présence de précipité pour les ions cuivre :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

A $\text{pH} = 0,50$,

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{0,100 \cdot 10^{-7,0} \cdot 10^{-12,9}}{(10^{-0,5})^2}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[S^{2-}].[Cu^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-20} \times 1,0 \times 10^{-4} = 1,26 \times 10^{-24}$ soit : $[S^{2-}].[Cu^{2+}] > K_s$: il y a bien précipitation

On peut alors, calculer la concentration en ions Cu^{2+} en présence de précipité :

$$[Cu^{2+}] = K_{s(CuS)} / [S^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

⇒ **Dans les conditions de l'expérience, tout le cuivre est sous forme de précipité $CuS_{(s)}$ tandis que le zinc est en solution : la séparation est donc possible.**