

THERMODYNAMIQUE :

Partie A : diagramme binaire

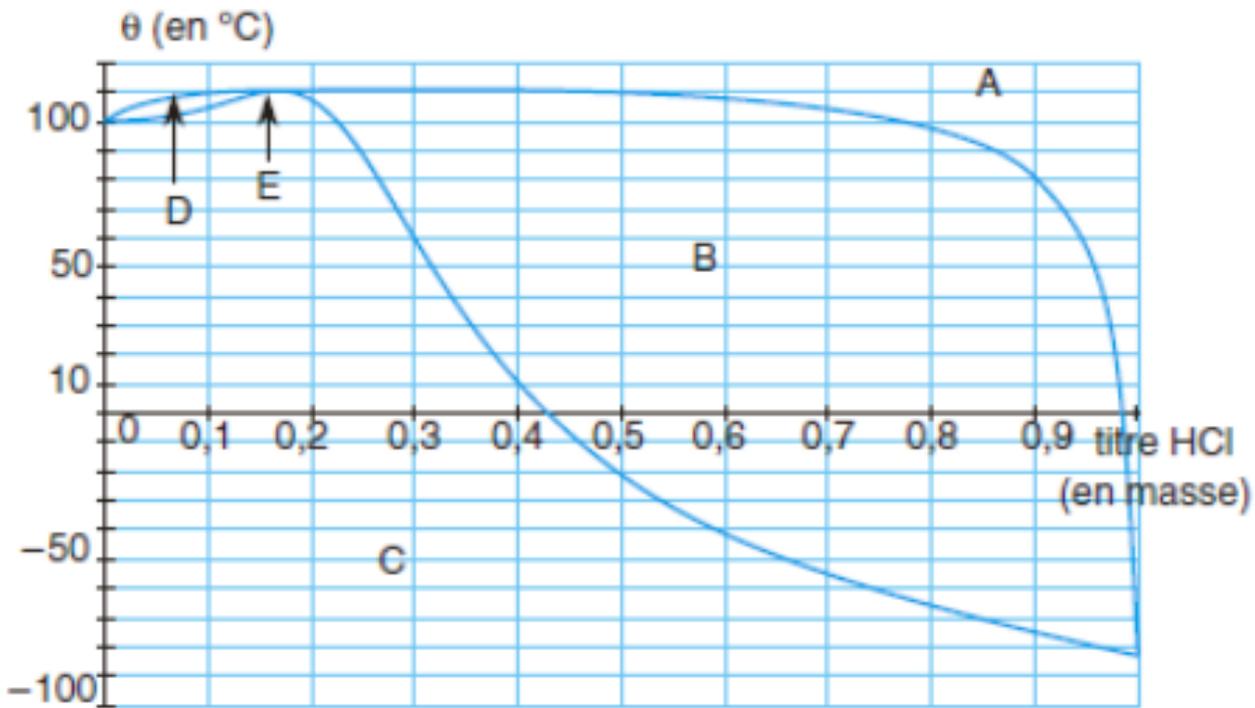


Diagramme binaire HCl-H₂O

Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange H₂O/HCl sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessus. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C).

- Q1)** Préciser la nature des domaines A, B, C, D. Indiquer le nom des courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C. Quelle est la particularité du point E ?
- Q2)** Déterminer à 25 °C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.
- Q3)** Une solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

a) Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

Un kilogramme de cette solution commerciale est porté à 90 °C, sous une pression de 1 bar. Déterminer :

- b) la masse de la phase liquide ;
 c) la masse de la phase vapeur ;
 d) la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;

Données :

Masse molaire du chlore : $35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; de l'hydrogène : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Partie B : Étude des moteurs de la sonde Rosetta

Document n°1 : La propulsion de Rosetta

La propulsion de Rosetta est assurée par 24 petits moteurs-fusées à ergols liquides fournissant chacun 10 N de poussée qui disposent de 1720 kg de carburant (monométhylhydrazine/peroxyde d'azote) pour effectuer les corrections orbitales au cours du long périple de la sonde puis placer celle-ci en orbite autour de la comète. Les ergols sont stockés dans deux réservoirs de 1106 L, le premier contenant 660 kg de monométhylhydrazine (MMH), le second 1060 kg de peroxyde d'azote (N₂O₄).

Extrait du site :

https://fr.wikipedia.org/wiki/Rosetta_%28sonde_spatiale%29#Caract.C3.A9ristiques_techniques_de_la_sonde_spatiale_Rosetta

Un ergol, dans le domaine de l'aéronautique, est une substance homogène employée seule ou en association avec d'autres substances et destinée à fournir de l'énergie. Les ergols sont les produits initiaux, séparés, utilisés dans un système propulsif à réaction. Ils sont constitués d'éléments oxydants (comburant) et réducteurs (carburant ou combustible).

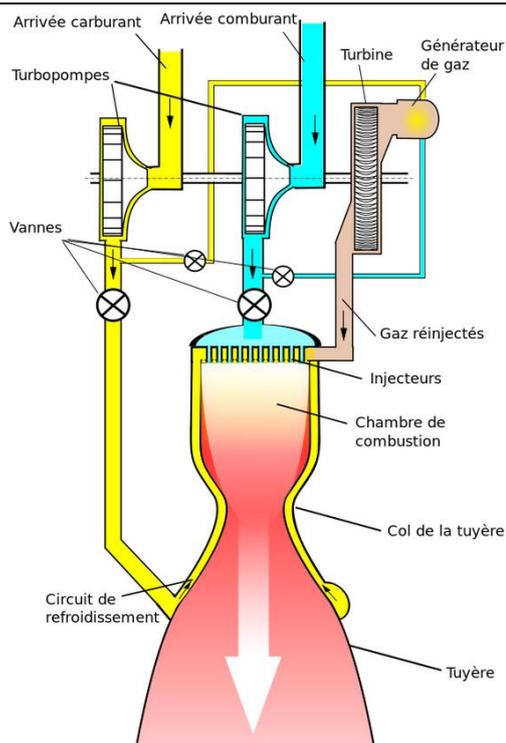
Extrait du site :

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Ergol>

Le schéma de ce type de propulseurs est présenté ci-contre :

Extrait du site :

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Moteur-fus%C3%A9e>



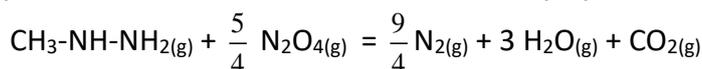
Document n°2 : le carburant le « couple monométhylhydrazine/peroxyde d'azote »

Formule semi-développée de la monométhylhydrazine (MMH) : CH₃-NH-NH₂

Un des avantages du couple monométhylhydrazine/peroxyde d'azote est son hypergolicité, c'est-à-dire que ses deux composants s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre.

Ces espèces chimiques réagissent entre elles à l'état gazeux. Les produits de cette réaction sont du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone, tous à l'état gazeux

l'équation de la réaction entre la monométhylhydrazine et le peroxyde d'azote



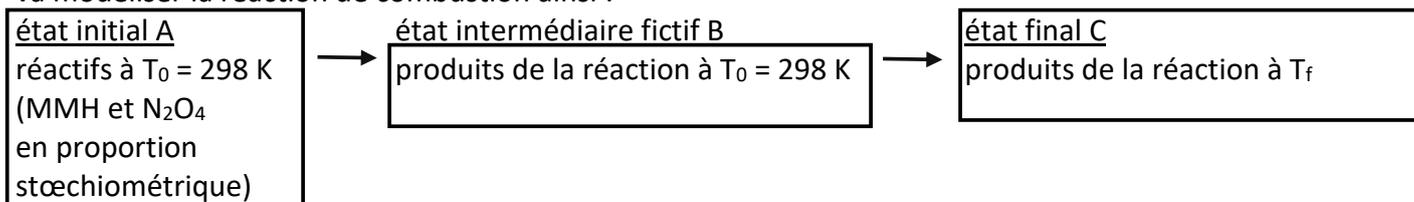
On donne pour cette réaction la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K :

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

Q4- Indiquer dans quel rapport sont embarqués les réactifs (stœchiométrique ou excès de l'un des réactifs à préciser).

Q5- Interpréter le signe de l'enthalpie standard de la réaction.

On souhaite calculer la température atteinte par les espèces gazeuses en fin de combustion. Pour cela, on va modéliser la réaction de combustion ainsi :



On considère que les transformations sont monobares, et que la réaction chimique menant de A à B est totale.

La réaction de combustion menant des réactifs à T_0 aux produits à T_f est très rapide, ce qui ne permet pas d'échange d'énergie thermique avec le milieu extérieur.

Q6- Indiquer quelle variation de fonction d'état ΔX est adaptée pour évaluer les transferts thermiques des transformations étudiées.

Q7- Exprimer ΔX_{AB} , ΔX_{AC} et ΔX_{BC} où X est la fonction d'état choisie précédemment.

Q8- Estimer alors T_f , la température maximale théorique des gaz issus de la combustion du mélange MMH- N_2O_4 . Commenter la valeur obtenue sachant qu'expérimentalement la température atteinte est de 3400 K.

Données utiles à la partie B :

Espèce chimique	État physique	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	C_{pm}° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) indépendant de la température
CH ₃ -NH-NH ₂	gaz	95	71
N ₂ O ₄	gaz	11	79
CO ₂	gaz	-394	37
H ₂ O	gaz	-242	34
N ₂	gaz	0	29

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire (g·mol⁻¹) : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(N) = 14 ; M(O) = 16.

ATOMES ; étude d'un laiton

Si les différentes parties et sous-parties de ce sujet traitent du même thème, celles-ci sont généralement largement indépendantes les unes des autres.

I- L'atome d'hydrogène

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la fonction d'onde $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ associée à l'électron de l'atome d'hydrogène, (r, θ, φ) étant les coordonnées sphériques. Cette fonction peut s'écrire sous la forme : $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, $R_{n,l}(r)$ étant la partie radiale et $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ la partie angulaire.

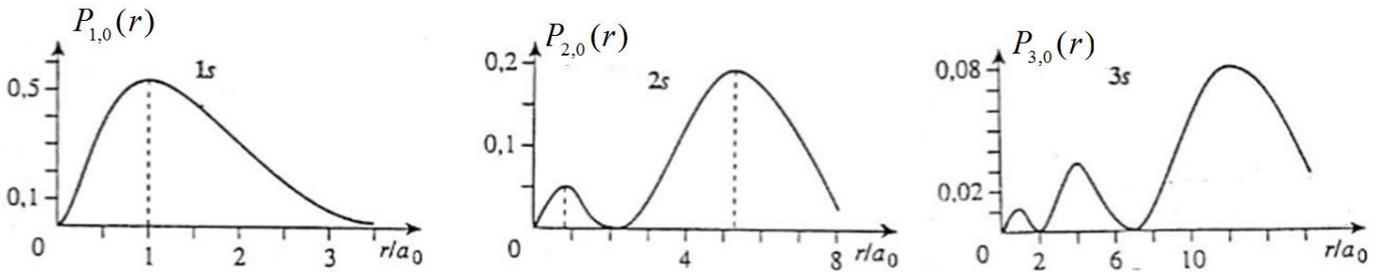
Q9) Indiquer à quoi correspondent les indices n, l et m. (on précisera le nom, les valeurs possibles et la signification des nombres quantiques).

Q10) On donne les expressions mathématiques des parties radiales des fonctions d'onde 1s et 2s :

$$R_{1,0} = \left(A \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right) \text{ et } R_{2,0} = A' \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

Justifier les indices dans la notation $R_{1,0}$ et $R_{2,0}$.

On appelle densité de probabilité radiale $P_{n,0}(r)$ (la quantité $4 \cdot \pi \cdot r^2 [R_{n,0}(r)]^2$). La figure ci-dessous donne les courbes représentant l'évolution de $P_{n,0}(r)$ en fonction de $\frac{r}{a_0}$ pour $n=1,2$ et 3



- Q11)** A quoi correspondent les maxima des courbes $P_{1,0}(r)$, $P_{2,0}(r)$, $P_{3,0}(r)$?
Commenter l'évolution en fonction de n .

II- L'atome de cuivre et ses ions

Le cuivre est l'élément de numéro atomique $Z=29$.

- Q12)** A quel bloc de la classification appartient le cuivre.
Q13) Donner la configuration électronique attendue par la règle de Klechkowski et énoncer la règle.
Q14) Préciser la couche de valence et en déduire la place dans la classification périodique.
Q15) En fait, cet atome constitue une exception à la règle de Klechkowski : le niveau $4s$ n'est peuplé que d'un électron, en déduire la configuration électronique réelle de la couche de valence du cuivre puis celle de l'ion Cu^+ dans son état fondamental.

III- Analyse d'un laiton

Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc, contenant éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Ils renferment de 5% à 45% (en masse) de zinc. On note p_{Cu} le pourcentage massique du cuivre et p_{Zn} le pourcentage massique du zinc dans le laiton.

On cherche à déterminer la composition d'un laiton.

On attaque 10 g d'un alliage en laiton par une solution d'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort) diluée utilisée en excès. On observe un dégagement gazeux et il reste du métal une fois la réaction complète.

- Q16)** Que veut dire diacide fort ? On justifiera en écrivant une équation de réaction qui traduit cette propriété.
Q17) Quelle réaction a lieu ? Quel est le gaz formé ? Quel est le métal restant ? Justifier.

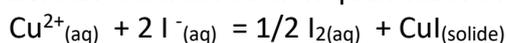
On souhaite réaliser un premier titrage en mesurant la quantité de gaz obtenue.

- Q18)** Quelles sont les caractéristiques d'une réaction de titrage ?

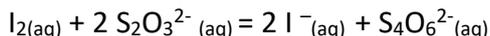
- Q19)** Déterminer p_{Zn} si on récupère 900 mL de gaz pour 10g de laiton à 300 K. On considèrera que le volume molaire des gaz parfaits est de 25L à cette température.
- Q20)** Expliquer pourquoi il faudra utiliser de l'acide nitrique si on veut obtenir une mise en solution complète du laiton.

On veut maintenant titrer la solution S obtenue par dissolution de 10 g de laiton par l'acide nitrique selon un protocole permettant d'obtenir 500 mL de solution. On réalise le titrage des ions cuivriques Cu^{2+} de cette solution de la façon suivante.

On ajoute à cette solution un excès d'iodure de potassium. On obtient du cuivre au degré d'oxydation (I) sous forme de précipité d'iodure cuivreux selon la réaction quantitative :



Le diiode libéré est alors titré par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ selon la réaction quantitative :



A 25,0 mL de la solution S, on ajoute environ 10 mL de solution d'iodure de potassium KI à 20 %. On titre par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent obtenu est de 12,0 mL. La couleur brune de l'iode apparaît ainsi qu'un précipité beige de CuI.

- Q21)** Le zinc dissous est-il susceptible de perturber le titrage du cuivre ? Justifier.
- Q22)** Expliquer pourquoi il n'est pas nécessaire de mesurer exactement la quantité de KI. Quelle est la seule contrainte sur la quantité de KI ajoutée ?
- Q23)** Calculer la concentration en $\text{mol} \cdot L^{-1}$ de cuivre de la solution S. En déduire le pourcentage massique en cuivre dans le laiton.

IV- Titrage des ions cuivre par pHmétrie.

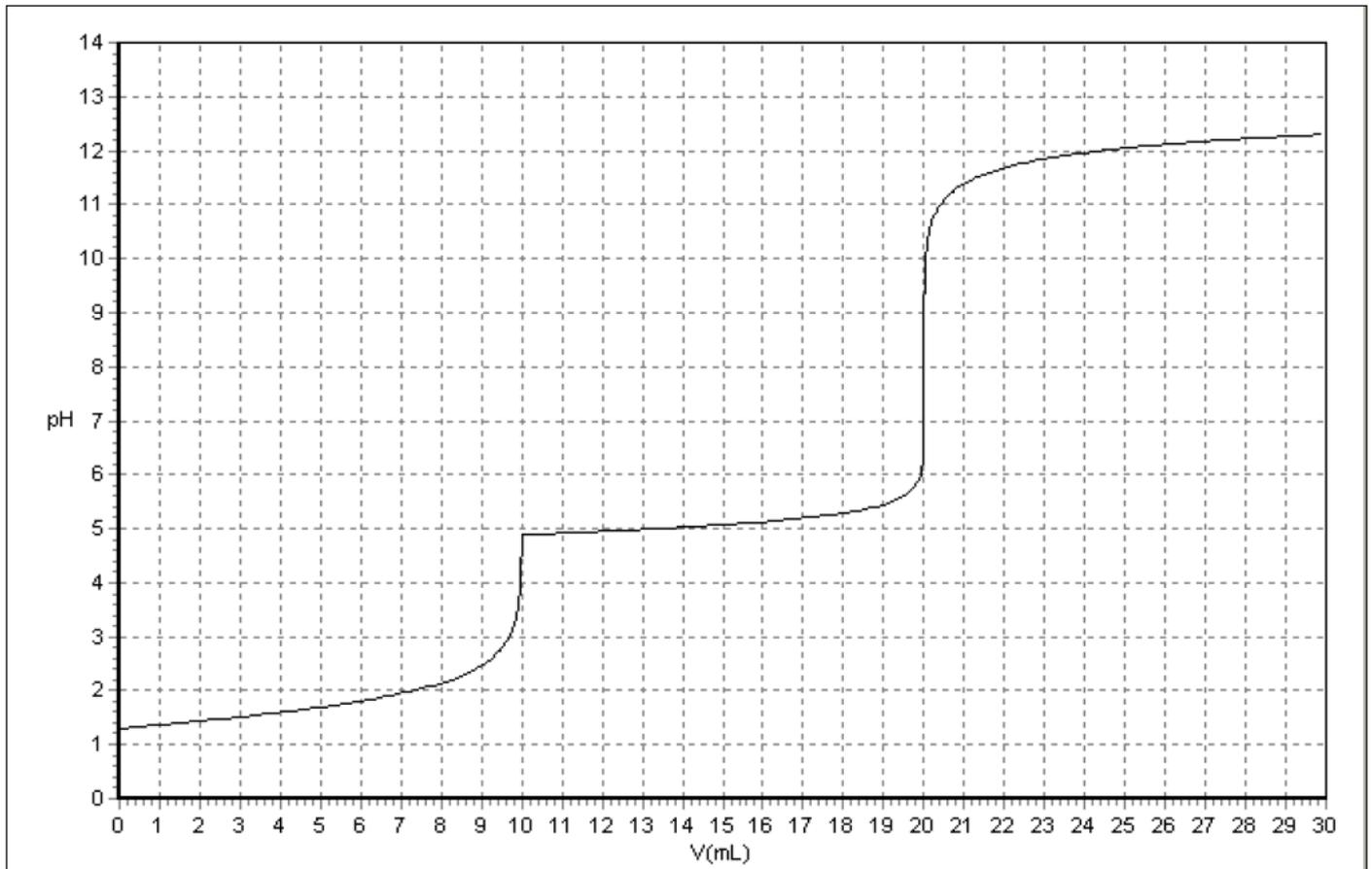
On peut titrer les ions cuivre par un titrage pH-métrique. On étudie ici le titrage de 10,0 mL d'une solution contenant de l'acide nitrique ($H_3O^+ + NO_3^-$), et de nitrate de cuivre II ($Cu^{2+} + 2 NO_3^-$) par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

L'acide nitrique est un acide fort

Les ions Cu^{2+} forment un précipité avec les ions hydroxyde, $pK_s [Cu(OH)_2(s)] = 20,0$.

La courbe du titrage est donnée ci-après.

- Q24)** Quelles sont les électrodes utilisées pour un titrage pHmétrique ?
- Q25)** En analysant la solution, écrire les équations des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.
- Q26)** A quoi correspond le point anguleux sur la courbe ?
- Q27)** Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes (écrites en Q25) ?
- Q28)** Donner par lecture graphique, les valeurs des deux volumes équivalents.
- Q29)** Calculer la concentration C_1 en acide nitrique et la concentration C_2 en ions cuivre II Cu^{2+} de la solution initiale.
- Q30)** Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe, la valeur du produit de solubilité de $Cu(OH)_2(s)$.



V-SÉPARATION DU CUIVRE ET DU ZINC

Données spécifiques à cette partie

- Anion sulfure : S^{2-}
- $pK_a (H_2S/HS^-) = 7,0$ $pK_a (HS^-/S^{2-}) = 12,9$
- $pK_s (ZnS_s) = 23,8$ $pK_s (CuS_s) = 35,2$
- Le nitrate de cuivre et le nitrate de zinc sont solubles dans l'eau.

Après dissolution totale du laiton, on cherche à déterminer si une séparation du cuivre et du zinc est possible en précipitant sélectivement un des deux sulfures.

La solution étudiée est une solution de nitrate de cuivre et de nitrate de zinc, tous les deux à la concentration molaire $C = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acide nitrique à $pH = 0,5$. Cette solution est saturée en sulfure d'hydrogène de telle sorte que la concentration en sulfure d'hydrogène $[H_2S]$ soit toujours égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Q31)** Identifier les espèces sulfurées susceptibles d'être présentes en solution aqueuse et tracer leur diagramme de prédominance en fonction du pH.
- Q32)** Écrire l'équation de réaction traduisant la réaction de précipitation du sulfure de zinc.
- Q33)** Quelle condition doit vérifier la concentration molaire $[S^{2-}]$ pour ne pas observer la précipitation du sulfure de zinc ?
- Q34)** En déduire le domaine de pH pour lequel il n'y a pas précipitation du sulfure de zinc.
- Q35)** Pour la solution étudiée, la séparation est-elle possible ? Justifier votre réponse.

Données:

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst : $\frac{R.T}{\mathcal{F}} \cdot \text{Ln}10 = 0,06 \text{ V}$

Potentiels standard à pH = 0 et 25°C :

$E^\circ (\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{gaz})}) = 0,96 \text{ V}$;

$E^\circ (\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{solide})}) = -0,76 \text{ V}$

$E^\circ (\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,53 \text{ V}$

$E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,09 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{solide})}) = 0,34 \text{ V}$

$E^\circ (\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{gaz})}) = 0,00 \text{ V}$

Masses molaires : H : 1 g.mol^{-1} ;

N : 14 g.mol^{-1} ;

O : 16 g.mol^{-1}

K : 39 g.mol^{-1} ;

Zn : $65,5 \text{ g.mol}^{-1}$;

I : 127 g.mol^{-1} ;

$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$