

TS3 - Physique-Chimie
Devoir en classe n°7 - Durée : 2h
Proposition de correction

EXERCICE I : COMME UN POISSON DANS L'EAU (14 points)

1. Étude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH dans l'aquarium

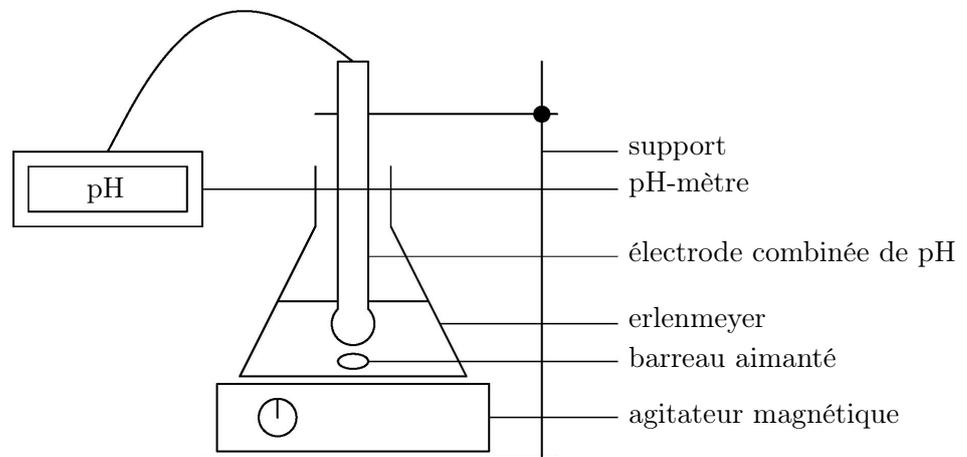
1.1. Mode opératoire de préparation de S_A :

Admettons que l'on veuille préparer 250 mL de la solution S_A dont la concentration sera appelée c_A . Calculons le volume de solution S_0 à prélever pour préparer S_A :

$$c_0 \cdot V_0 = c_A \cdot V_A \text{ d'où } V_0 = \frac{c_A \cdot V_A}{c_0} = \frac{1}{50} \times 250 = 5,0 \text{ mL}$$

Le mode opératoire de préparation de S_A est donc le suivant : prélever 5,0 mL de solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL et les introduire dans une fiole jaugée de 250 mL. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers environ et agiter. Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser une dernière fois.

1.2. Schéma du montage permettant de mesurer le pH d'une solution :



1.3. Concentration en ions oxonium de la solution commerciale :

1.3.1. Relation entre le pH et la concentration en ions H_3O^+ : $pH = -\log[H_3O^+]$

Concentration en ions H_3O^+ de la solution diluée : $c_A = 10^{-pH} = 10^{-1,3} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1.3.2. Concentration des ions oxonium dans la solution commerciale :

$$c_0 = 50 \cdot c_A = 50 \times 5,0 \cdot 10^{-2} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

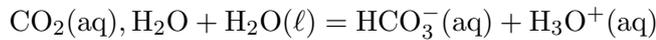
1.4. Soit c_1 la concentration de la solution après ajout de la solution commerciale et V_1 le volume final du système. S'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ , alors on aurait :

$$c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1 \text{ d'où } c_1 = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_1} = \frac{2,5 \times 20 \cdot 10^{-3}}{100} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pH de la solution aurait alors pour valeur : $\text{pH}_1 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = -\log(5,0 \cdot 10^{-4}) = 3,3$.

1.5. Alcalinité de l'eau

1.5.1. L'équilibre associé à la constante d'acidité K_A est :



$$\text{On en déduit que } K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{éq}}}$$

1.5.2. On remarque alors que $K_1 = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-6,4}} = 10^{6,4} = 2,5 \cdot 10^6$.

1.6. Prise en compte de l'alcalinité de l'eau

1.6.1. Puisqu'une partie des ions oxonium est consommée par la réaction lors de la dilution avec l'eau très calcaire, leur concentration sera moins importante que celle calculée dans la question **1.4**. Par conséquent, le pH de l'eau de l'aquarium sera supérieur à celui calculé dans la question **1.4**.

1.6.2. Si l'eau de l'aquarium n'est pas assez calcaire, peu d'ions oxonium sont consommés par la réaction (1). Par conséquent, la concentration des ions oxonium dans l'aquarium serait trop élevée donc le pH de l'eau de l'aquarium serait trop faible. Le fait de voir chuter de façon trop importante le pH suite à l'ajout de la solution commerciale dans une eau trop peu calcaire est appelé « chute acide » dans la notice.

2. Étude de la formation des ions ammonium

2.1. D'après la réaction (2), il se forme autant d'ions cyanate OCN^- que d'ions ammonium NH_4^+ . Ainsi, on a la relation suivante entre les concentrations de ces deux espèces ioniques : $[\text{NH}_4^+] = [\text{OCN}^-]$. L'expression de la conductivité de la solution devient donc :

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{OCN}^-} \cdot [\text{OCN}^-] \\ &= \lambda_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{OCN}^-} \cdot [\text{NH}_4^+] \\ &= (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OCN}^-}) \cdot [\text{NH}_4^+] \end{aligned}$$

La concentration de la solution en ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ peut donc être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution en utilisant la relation suivante :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OCN}^-}}$$

2.2. Évolution du système chimique

2.2.1. Se reporter au tableau descriptif de l'évolution du système figurant à la fin de la correction en **ANNEXE 1**.

2.2.2. On en déduit qu'à chaque instant $[\text{NH}_4^+] = \frac{x}{V}$

2.2.3. L'urée est le seul réactif, c'est donc le réactif limitant d'où $n^f(\text{urée}) = n_0 - x_{\text{max}} = 0$.
On en déduit l'avancement maximal de la réaction :
 $x_{\text{max}} = n_0 = c \cdot V = 0,020 \times 100,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2.3. À la date $t = 110 \text{ min}$, on lit sur la courbe la valeur de l'avancement $x_{110} = 0,0014 \text{ mol}$. Le taux d'avancement de la réaction à cette date est donc $\tau_{110} = \frac{x_{110}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 7,0 \cdot 10^{-1} = 70\%$.

2.4. D'après la relation donnée dans l'énoncé, la vitesse volumique de réaction est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de l'avancement en fonction du temps. Or nous pouvons constater que ce coefficient directeur est de plus en plus petit au cours de la réaction, ce qui nous permet de conclure que la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps (voir les tracés des tangentes aux différentes dates).

2.5. Taux d'avancement final de la transformation :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_f \cdot V}{x_{\text{max}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 100,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1 = 100\%. \text{ La réaction est donc totale.}$$

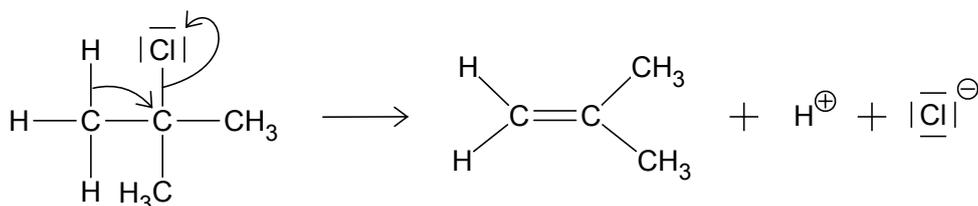
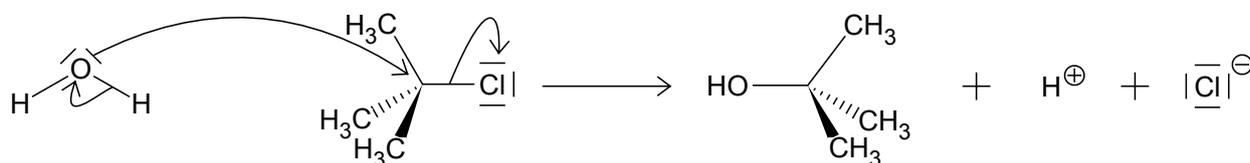
2.6. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la réaction a atteint la moitié de l'avancement maximal soit un avancement $x_{\frac{1}{2}} = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Graphiquement, on trouve $t_{\frac{1}{2}} = 60 \text{ min}$.

2.7. Se reporter à l'**ANNEXE 2** pour l'allure de la courbe de cinétique à 27°C .

2.8. La présence dans l'aquarium d'une quantité suffisante de végétaux permet d'assurer la consommation des ions nitrate formés à partir des ions ammonium et qui sont nocifs pour les poissons. Ainsi, un aquarium bien planté ne risquera pas de voir sa concentration en ions nitrate trop importante pour assurer la survie des poissons.

EXERCICE II : ENCORE UN PEU DE CHIMIE ORGANIQUE (6 points)

1. Le chlore étant plus électronégatif que le carbone et l'oxygène plus électronégatif que l'hydrogène, on en déduit les polarisations suivantes des liaisons : $\delta^+C - Cl^{\delta-}$ et $\delta^-O - H^{\delta+}$
2. Le carbone central (δ^+) du 2-chloro-2-méthylpropane est donc un site accepteur d'électrons tandis que l'oxygène (δ^-) porteur de deux doublets non liants est un site donneur d'électrons.
3. La molécule de gauche (2-méthylpropan-2-ol) est obtenue par substitution de l'atome de chlore par un groupe hydroxyle. La molécule de droite (2-méthylpropène) est obtenue par élimination de H et Cl comme en témoigne la formation de la double liaison C = C.
4. Mécanismes réactionnels :



ANNEXE 1 : Tableau d'évolution du système chimique

État	Avancement (en mol)	(NH ₂) ₂ CO(aq) = NH ₄ ⁺ (aq) + OCN ⁻ (aq)		
		Quantités de matière (en mol)		
		(NH ₂) ₂ CO(aq)	NH ₄ ⁺ (aq)	OCN ⁻ (aq)
État initial	$x = 0$	$n_0 = c \cdot V$	0	0
État en cours d'évolution	x	$n_0 - x$	x	x
État final en supposant la transformation totale	x_{max}	$n_0 - x_{max} = 0$	x_{max}	x_{max}

ANNEXE 2 : Cinétique de la décomposition de l'urée

