
DST N°2
Cristallographie, cinétique chimique, E-pH,
dosage, thermochimie & mécanique

Lycée LANGEVIN - WALLON

27 septembre 2020

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 7 pages numérotées 1/7, 2/7, ... 7/7.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Tout résultat non encadré ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le sujet comporte :

- deux extraits d'Annales de chimie ;
- un extrait d'annale de physique.

Les diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

L'EMPLOI DE SA PROPRE CALCULATRICE EST AUTORISÉ.
L'ÉCHANGE DE CALCULATRICE EST INTERDIT.
L'EMPLOI DE TOUTE AUTRE AIDE, NOTAMMENT UN TÉLÉPHONE OU LA
CALCULATRICE D'UN CAMARADE, EST INTERDIT.

1 2020 E3A MP Physique Chimie

1.1 Autour de la chimie du titane

Le titane a été découvert en 1971, en Cornouailles, par un pasteur anglican, GRÉGOR, dans un minerai (FeTiO_3) nommé, par la suite, ilménite. Le titane est un métal relativement présent sur Terre et principalement sous la forme d'oxydes : rutile (TiO_2) et ilménite (FeTiO_3).

1.1.1 Généralités et extraction

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les données thermodynamiques sont regroupées dans le tableau 1.1.

	$\text{Ti}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{TiO}_{2(s)}$	$\text{FeO}_{(s)}$	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	0	-944	-272	0	-110,5
S_m° à 298 K en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	30,7	205	27,3	50,6	66,8	5,74	197,7
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1668		1538	1855	1377	3827	

Tab. 1.1 – Données thermodynamiques

1. Le numéro atomique de l'élément titane est $Z = 22$. Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental. Préciser quels sont les électrons de valence et ceux de cœur. Citer deux ions susceptibles de se former.
2. Préciser la position de l'élément dans la classification périodique : ligne et colonne.

Toute la métallurgie du titane se fait à partir du dioxyde de titane, TiO_2 . Il existe différentes méthodes pour transformer l'ilménite en rutile comme la carbothermie et le procédé à l'acide sulfurique. L'ilménite est un mélange de rutile (TiO_2) et d'oxyde de fer (FeO). La carbothermie consiste à réduire l'oxyde de fer en préservant l'oxyde de titane à l'aide de carbone en se plaçant à une température $T = 1300 \text{ K}$.

3. Écrire les réaction standard de formation du monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$, de l'oxyde de fer $\text{FeO}_{(s)}$ et du dioxyde de titane $\text{TiO}_{2(s)}$.

On considère la réaction suivante :



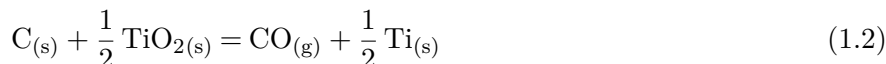
4. Exprimer en fonction des données puis calculer l'enthalpie standard de la réaction 1.1.
5. Exprimer en fonction des données puis calculer l'entropie standard de la réaction 1.1.

On se place dans l'approximation d'ELLINGHAM.

6. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction 1.1 et la constante d'équilibre à la température $T = 1300 \text{ K}$.
7. Déterminer le nombre de degrés de liberté de l'équilibre chimique associé à la réaction 1.1 en justifiant la réponse. Quel serait l'effet d'une hausse de la température sur l'équilibre de la réaction

1.1 ? Pourquoi ne travaille-t-on pas à une température plus élevée ?

Afin de vérifier que le traitement avec le carbone n'altère pas le rutil, on considère désormais la réaction suivante :

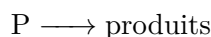


8. Calculer la constante d'équilibre à la température $T = 1300 \text{ K}$ pour la réaction 1.2 en appliquant le même raisonnement que précédemment. Conclure sur la pertinence du mode opératoire.

1.1.2 Applications des alliages du titane dans l'industrie

Utilisation du dioxyde de titane comme catalyseur

Des matériaux photo-catalytiques à base de dioxyde de titane permettent d'éliminer des polluants dans un objectif de traitement des effluents urbains ou industriels. Une étude cinétique a été réalisée sur la dégradation d'un pesticide, de concentration C , à l'aide de dioxyde de titane fixé sur des fibres optiques. Si l'on note P le pesticide, l'équation de réaction est de la forme :



Temps (h)	0	5	10	20	30	40	50	60
$C \text{ (}\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	15,0	13,7	12,5	10,3	8,55	7,08	5,86	4,86

Tab. 1.2 – Données relatives à l'étude cinétique

9. À l'aide des données rassemblées dans le tableau 1.2, vérifier que cette réaction est compatible avec une cinétique d'ordre un.
10. Donner la valeur numérique de la constante k . L'unité de temps sera donnée en heure.

Étude du catalyseur Ziegler-Natta

Le trichlorure de titane, TiCl_3 , est utilisé comme catalyseur en chimie organique. On dispose d'une solution (S) de TiCl_3 dont on veut déterminer la concentration C_1 en soluté apporté.

Mode opératoire :

- On introduit une prise d'essai $E = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) dans un erlenmeyer ;
- On ajoute 5 mL d'acide sulfurique à environ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Le mélange est titré par les ions cérium Ce(IV) à la concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- L'équivalence est détectée pour un volume $V_E = 12 \text{ mL}$ à l'aide d'un indicateur coloré, la ferroïne.

On donne :

- Constante de solubilité à 25°C : $K_s(\text{Ti(OH)}_3) = 10^{-38}$;
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$;
- Potentiels standard à $\text{pH} = 0$ et à 25°C :
 - $E^\circ(\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} / \text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}) = 1,61 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ti}_{(\text{aq})}^{4+} / \text{Ti}_{(\text{aq})}^{3+}) = 0,34 \text{ V}$.

11. Donner l'équation support de la réaction de titrage.
12. Exprimer puis calculer la concentration en ions titane (III) C_1 en fonction de C , E , V_E .
13. Les ions titane (III) forment un précipité d'hydroxyde de titane (III), $\text{Ti(OH)}_{3(s)}$. Déterminer le pH de précipitation de cet hydroxyde dans la solution (S).

2 2018 Banque PT B Chimie

L'eau de JAVEL est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Mais son utilisation pose de problèmes de pollution. L'eau de JAVEL contient du chlore qui, libéré tout au long de la production, de l'utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement. Nous verrons dans ce sujet quelles alternatives ont été trouvées.

Toutes les parties sont indépendantes.

2.1 Préparation de l'eau de Javel

On donne en annexe le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les seules espèces à considérer sont HClO , ClO^- , Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.

Données à 298 K et à pH = 0 :

$$E_1^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}_{(\text{aq})}^-) = 1,4 \text{ V} ; E_2^\circ(\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,6 \text{ V} ; \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}.$$

14. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.
15. On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre pH_A et pH_B ? Écrire une équation pour la réaction correspondante.
16. Donner la pente de la droite (AB).
17. Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$.
18. Déterminer le potentiel standard E_3° du couple $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$.

L'eau de JAVEL est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

19. Écrire une équation de réaction de formation de l'eau de JAVEL.
20. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de JAVEL avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez-vous en conclure ?

Le chlorure de sodium solide NaCl est un produit secondaire de la synthèse de l'eau de JAVEL. Dans ce cristal ionique les ions chlorures forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent tous les sites octaédriques.

Données :

- Le paramètre de la maille : $a = 600 \text{ pm}$.
- Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

21. Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.

22. Déterminer le nombre de motif par maille puis la coordinence du sodium et du chlore.
23. Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de NaCl.
24. Écrire la relation de tangence des anions et des cations.
25. En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorures.
26. Dédire des deux relations précédentes la valeur limite de $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$.

2.2 Le percarbonate de sodium : une alternative à l'eau de Javel

Le percarbonate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de JAVEL, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes. L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



Nous allons dans la suite de cette partie, étudier cette réaction tout d'abord du point de vue thermodynamique puis cinétique.

Données à 298 K :

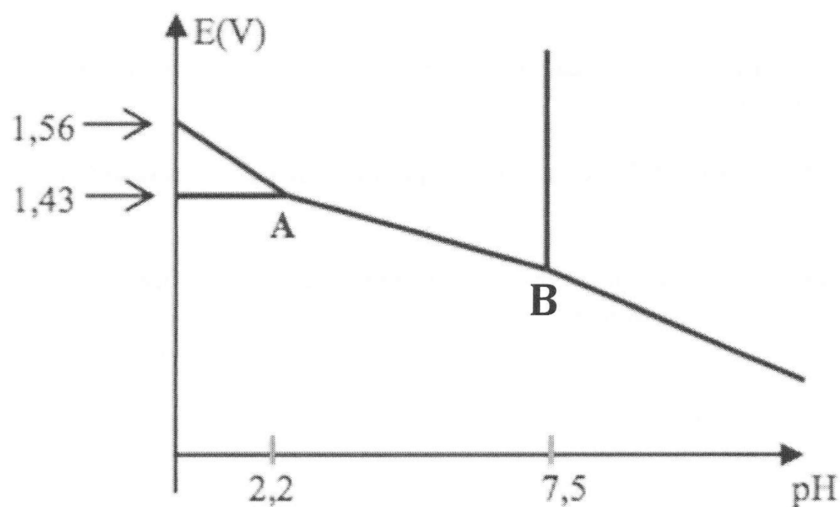
espèces	$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-190	?	-290
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	140	200	70

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; \ln(2) = 0,7$$

27. Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction 2.1. Justifier son signe.
28. Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier.
29. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction 2.1. Que peut-on en déduire ?
30. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K en fonction des constantes thermodynamiques calculées dans les questions précédentes.
On obtient $K^\circ = 1,0 \cdot 10^{19}$, en déduire si l'eau oxygénée est stable du point de vue thermodynamique.
31. Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre 2.1 ? Une justification rigoureuse est attendue.
32. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre 2.1 ? Une justification rigoureuse est attendue.
33. Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

Annexes

ANNEXE 1 :



ANNEXE 2 : extrait d'une étiquette d'eau de Javel.

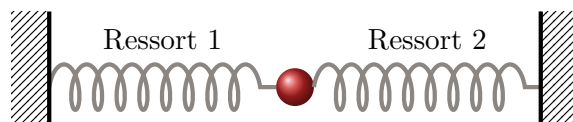
9,6 % de chlore actif au conditionnement. Soit 36° Chl.

Emploi : pour un litre d'eau de javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. A diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). A conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.

3 2003 CCP TSI Physique

3.1 À propos d'oscillations. . .

3.1.1 Oscillateur mécanique



Considérons un mobile supposé ponctuel de masse M astreint à glisser le long d'une tige horizontale de direction Ox . Ce mobile est maintenu par deux ressorts à réponse linéaire dont les extrémités sont fixées en deux points A et B . Les deux ressorts sont identiques, ont même constante de raideur k et même longueur au repos l_0 . Dans la position d'équilibre du système, les longueurs des ressorts sont identiques et valent l_{eq} . Soit O , le point où se trouve le mobile lorsqu'il est à l'équilibre. O constitue l'origine de l'axe des x . Dans un premier temps, on néglige tout frottement.

1. L'étude est menée dans le référentiel terrestre, considéré comme galiléen.
À $t = 0$, le mobile est abandonné sans vitesse initiale d'une position x_0 (avec $x_0 \neq 0$).
 - (a) Faire le bilan des forces appliquées au mobile lorsqu'il se trouve à un point d'abscisse x quelconque.
Établir l'équation différentielle dont $x(t)$ est solution.
 - (b) Montrer que le système constitue un oscillateur harmonique dont on précisera la pulsation et la période T_0 en fonction de k et m . On posera $\omega_0^2 = \frac{2k}{m}$.
2. Donner l'expression de $x(t)$ en tenant compte des conditions initiales.
3. Par convention, l'origine de l'énergie potentielle élastique correspondra à la position d'équilibre, on aura ainsi $\mathcal{E}_p = 0$ pour $x = 0$.
Donner les expressions de l'énergie potentielle élastique $\mathcal{E}_p(t)$ des deux ressorts, de l'énergie cinétique $\mathcal{E}_c(t)$ du mobile et de l'énergie mécanique totale $\mathcal{E}(t)$ du système en fonction de k , x_0 , ω_0 et t et éventuellement l_0 et l_{eq} .
Commenter les résultats précédents et particulièrement l'expression de $\mathcal{E}(t)$.

En fait, il existe entre le mobile et la tige horizontale un frottement de type visqueux. La force de frottement est de la forme :

$$\vec{f} = -\mu \vec{v}$$

où μ est une constante positive et \vec{v} le vecteur vitesse du mobile. Les conditions initiales sont les mêmes que pour les questions précédentes.

4.
 - (a) Établir l'équation différentielle dont $x(t)$ est solution. On posera : $\omega_0^2 = \frac{2k}{m}$ et $h = \frac{\mu}{m}$.
 - (b) Montrer que lorsque $\mu < 2^{3/2} \sqrt{km}$, le mouvement est oscillatoire amorti.
5.
 - (a) Donner l'expression générale de $x(t)$ dans ce cas, sans chercher à calculer les constantes d'intégration.
 - (b) Exprimer la pseudo-période associée à ce mouvement en fonction de ω_0 et h .
6. Quelle est l'énergie dissipée par le frottement pendant la durée totale du mouvement ?