



Année scolaire
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7
option PC

Devoir surveillé de chimie n°5

Ce devoir comporte trois exercices indépendants.

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

Dans les deux exercices de solutions aqueuses (I et II), la température est fixée à 298 K, température pour laquelle le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Exercice I : Dissolution de l'hydroxyde de cadmium

L'hydroxyde de cadmium, de formule brute $\text{Cd}(\text{OH})_2$, est un solide ionique blanc, de masse molaire $M = 146,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dissolution dans l'eau pure

Afin de réaliser une solution aqueuse de ce sel, un préparateur en pèse précisément 1,5 mg, puis le surmonte d'un volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'eau distillée très pure. On considérera que la dissolution du sel n'entraîne pas de variation notable du volume de la solution.

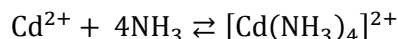
- 1) Écrire l'équation chimique de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de cadmium. La constante d'équilibre de cette réaction est : $K_s = 10^{-14,0}$.
- 2) La dissolution totale des 1,5 mg est-elle possible ? Si non, déterminer les concentrations en ions Cd^{2+} et en ions HO^- à l'équilibre, ainsi que la masse de solide restant.
- 3) Quel est le pH de cette solution à l'équilibre ?
- 4) Qu'appelle-t-on solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure ? Donner sa valeur en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dissolution dans une solution d'ammoniac

Constatant la faible solubilité de l'hydroxyde de cadmium, le préparateur décide de procéder différemment, afin de dissoudre davantage de sel.

Il pèse cette fois $m_0 = 14,6 \text{ mg}$ de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, puis surmonte le solide d'une solution aqueuse d'ammoniac contenant n moles de NH_3 . Le volume de la solution est toujours de $V_0 = 500 \text{ mL}$.

Les molécules d'ammoniac complexent les ions Cd^{2+} selon la réaction d'équation :



... de constante d'équilibre $\beta = 10^{+7,0}$.

- 5) Écrire l'équation chimique de la réaction de dissolution de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dans une solution assez concentrée en ammoniac. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de β et K_s et la calculer numériquement.
- 6) On recherche la valeur minimale de n , quantité apportée d'ammoniac, pour que la dissolution totale de la masse m_0 d'hydroxyde de cadmium soit possible.
À la disparition de la dernière trace de solide, calculer les concentrations d'équilibre de $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, de HO^- , puis de NH_3 . En déduire la valeur de n .
- 7) Calculer la concentration de Cd^{2+} et conclure.

Exercice II : Cocktails d'alcoolates...

On dispose de deux solutions aqueuses d'alcoolates :

- une solution d'éthanolate de sodium $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, que l'on nommera (S1) ;
- une solution de phénolate de sodium PhONa , que l'on nommera (S2).

Les deux solutions sont à la même concentration $C_1 = C_2 = C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne les $\text{p}K_a$ des couples :

couple	$\text{p}K_a$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{p}K_1 = 16,0$
PhOH/PhO^-	$\text{p}K_2 = 10,0$

Distinction entre une base forte et une base faible par pH-métrie

1) Quelle est la différence entre une base forte et une base faible dans l'eau ? D'après les $\text{p}K_a$ fournis, quel alcoolate est une base forte et lequel est une base faible ?

Les étiquettes des solutions (S1) et (S2) se sont décollées ! Afin de recoller chaque étiquette sur le bon flacon, on mesure le pH de chacune des solutions au moyen d'un pH-mètre.

2) Calculer le pH de la solution (S1).

3) Citer un autre exemple, au choix, de base forte dans l'eau. Le pH de la solution de cette autre base forte à la même concentration C serait-il différent de celui de (S1) ? Justifier.

4) Calculer le pH de la solution (S2) et montrer que la pH-métrie est bien une méthode efficace pour distinguer les solutions (S1) et (S2).

Dans le cas où la concentration commune des deux solutions vaudrait maintenant

$C_1 = C_2 = C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, un pH-mètre plongé dans chacune des solutions indiquerait alors la même valeur : $\text{pH} = 9,0$. Il ne serait alors plus possible de distinguer les solutions (S1) et (S2) par pH-métrie !

5) Quel comportement a eu la base faible en concentration aussi faible ? Calculer la concentration d'équilibre $[\text{PhO}^-]$ pour vérifier cette hypothèse.

Mélange d'une base forte et d'une base faible

On reprend les deux solutions (S1) et (S2) à la concentration $C_1 = C_2 = C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on en mélange des volumes égaux.

6) Déterminer le pH de la solution (S3) ainsi obtenue.

Réalisation d'un tampon

On mélange maintenant un volume $V_b = 100 \text{ mL}$ de la solution (S2) avec un volume $V_a = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique (rappel : H_3O^+ , Cl^-) de concentration $C_a = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

7) Déterminer la concentration de toutes les espèces à l'équilibre, ainsi que le pH de la solution.

8) Cette solution est qualifiée de solution tampon. Quelles sont les propriétés d'une solution tampon ?

Exercice III : Astrochimie – le système HCN/HNC

On a longtemps cru que les régions de l'espace séparant deux étoiles constituaient un milieu quasiment vide. En fait, il n'en est rien et on sait maintenant qu'elles renferment de vastes nuages de gaz essentiellement composés d'hydrogène atomique, de dihydrogène et de monoxyde de carbone CO. On a longtemps pensé également que, du fait des conditions physicochimiques très particulières qui prévalent dans ces nuages interstellaires (faibles températures, faibles densités de matière, champs de radiations élevés dus à la présence de proches étoiles, etc.), il était peu probable que des processus chimiques puissent s'y dérouler et que des molécules puissent y survivre. On sait désormais que ce n'est pas le cas et qu'il s'y déroule une chimie extraordinairement riche. A ce jour, près de deux cents espèces chimiques différentes ont été détectées dans le milieu interstellaire et pour la plupart il s'agit de molécules peu courantes sur Terre du fait de leur grande réactivité en milieu dense.

Le radical CN^{\bullet} figure parmi les premières espèces interstellaires identifiées, suivi par HCN, son isomère HNC, et le cation HCNH^+ .

Dans toute cette partie, on notera f le rapport $\frac{[\text{HCN}]}{[\text{HNC}]}$

La figure 1 donne la valeur de $\log f$ en fonction de $\frac{1}{T}$, où T est la valeur de la température, exprimée en K, de différents nuages interstellaires. Ainsi, la partie gauche de cette figure s'applique à différentes régions du nuage moléculaire « géant » OMC-1 situé derrière la nébuleuse d'Orion, elle-même à 1600 années-lumière de la Terre ; la partie droite s'applique à des nuages dits « sombres », plus froids.

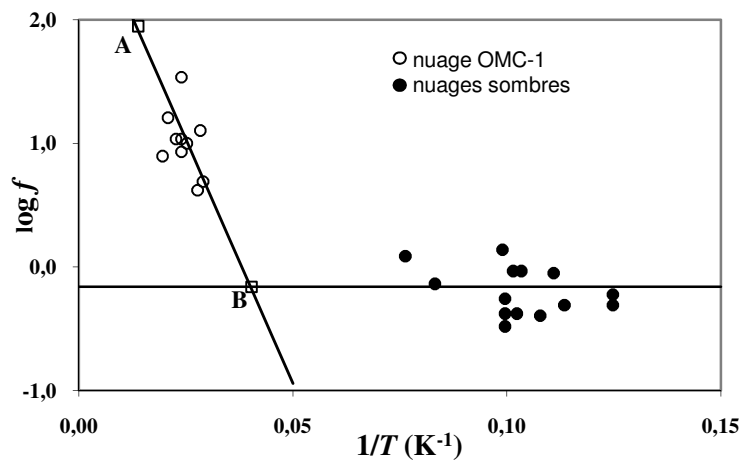


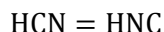
Figure 1 : Variations de $\log f$ pour différents nuages interstellaires caractérisés par leur température T : chaque symbole de ce graphe représente un nuage interstellaire différent, ou éventuellement différentes zones d'un même nuage, pour lequel ont été mesurés T et f .

Les coordonnées du point A sont : (0,014 ; 1,95), ce qui correspond à $T = 71$ K et $f = 89,1$.

Les coordonnées du point B sont : (0,042 ; -0,161), ce qui correspond à $T = 24$ K et $f = 0,69$.

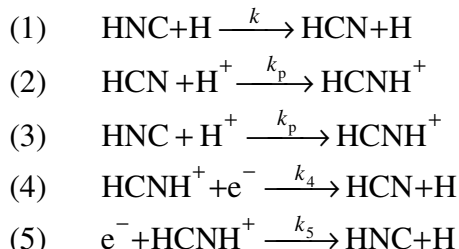
La pente de la droite (AB) vaut : $-75,4$ K.

On considère la réaction d'isomérisation en phase gazeuse décrite par l'équation suivante :



1) Donner une représentation de Lewis des espèces HCN et HNC.

Afin d'étudier les variations de f avec T on considère le modèle cinétique suivant :



Ce modèle est volontairement simplifié et ne prend en compte que les réactions faisant intervenir les espèces HCN, HNC et HCNH⁺. En particulier, les processus de formation des espèces H⁺ et e⁻ ne sont pas représentés. Cependant, dans toute la suite, on admettra qu'il est possible d'utiliser une approche stationnaire pour tout composé X :

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = 0$$

L'électron et l'ion H⁺ seront traités comme toutes les autres espèces et on posera :

$$k_4 = \alpha k_r$$

$$k_5 = (1 - \alpha)k_r$$

k_r étant une constante.

La constante α est appelée rapport de branchement entre les réactions (4) et (5).

2) Donner l'expression de :

$$\frac{d[\text{HCN}]}{dt} ; \frac{d[\text{HNC}]}{dt} \text{ et } \frac{d[\text{HCNH}^+]}{dt}$$

En déduire, dans le cadre de ce modèle, l'expression de f en fonction de α , k , k_p , $[\text{H}]$ et $[\text{H}^+]$.

3) En admettant que la relation d'Arrhenius est vérifiée pour la constante de vitesse de l'étape (1), donner l'expression de la constante de vitesse k en fonction de k_0 , facteur pré-exponentiel, et de E_a , énergie molaire d'activation. En déduire, moyennant des approximations supplémentaires qui seront précisées, que f peut se mettre sous la forme :

$$f = \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \frac{C}{1 - \alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

C étant une constante positive dont on donnera l'expression.

4) On note T_C la température pour laquelle les deux termes de la somme précédente donnent une contribution identique à f . En déduire que l'on a finalement :

$$\text{pour } T \ll T_C : f = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

$$\text{pour } T \gg T_C : f = \frac{C}{1 - \alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

5) Les résultats obtenus à la question précédente permettent-ils de rendre compte des données observationnelles de la figure 1 ? Si oui, en déduire, dans cet ordre, les valeurs de T_C , α , E_a et C .