

Séance 2 de révisions : Chimie PTSI (3/2)

INTERRO DE COURS

1. On souhaite réaliser un titrage entre solutés réagissant dans les proportions stoechiométriques :
 $2A + 5B \rightarrow 2C + D$
 - Quelles sont les deux qualités nécessaires de cette réaction ?
 - Définir le point d'équivalence et donner la relation entre concentrations initiales et volumes à l'équivalence. Quelles sont les espèces minoritaires à l'équivalence ? Quelle relation entre espèces minoritaires ?
2. Que signifie « prédominance » d'une espèce ?
3. Que signifie « prépondérance » d'une réaction ?
4. Critère de sens d'avancement d'une réaction (version sup puis version spé)
5. Comment se nomme les règles permettant d'obtenir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion ? Les énoncer.

6. Citez un gaz rare, un halogène et un alcalin.
7. Pourquoi un schéma de Lewis seul ne permet pas de conclure sur la polarité d'une molécule ?
8. Quels sont les deux types d'interactions inter-moléculaires ?
9. Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
10. Masse volumique d'un CC dans le modèle des sphères dures de rayon unique.
11. Définition de la solubilité s dans l'eau d'une entité solide. Application à FeCl_2 : relation entre s et K_s (en l'absence d'autre réaction).

12. Qu'est-ce qu'une dégénérescence d'ordre en cinétique chimique ? Quel intérêt ?

13. Quelle est l'unité d'une vitesse spécifique de réaction ? D'une constante de vitesse ?

14. Loi d'Arrhénius

EXERCICES D'APPLICATION (EXTRAITS DE L'ÉPREUVE 2018)

A. CRISTALLOGRAPHIE

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 $a = 600$ pm.

Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23$ g.mol⁻¹, $M_{\text{Cl}} = 35$ g.mol⁻¹.

Constante d'Avogadro : $N_a = 6.10^{23}$ mol⁻¹.

Q8. Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.

Q9. Déterminer le nombre de motif par maille puis coordinaence du sodium et du chlore.

Q10. Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de NaCl.

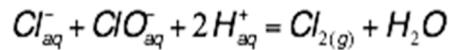
Q11. Ecrire la relation de tangence des anions et des cations.

Q12. En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorures.

Q13. Déduire des deux relations précédentes la valeur limite de $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$.

B. TITRAGE INDIRECT D'UNE EAU DE JAVEL

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous $1,0 \cdot 10^5$ Pa de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de javel présenté en annexe 2.

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue.

Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- , est ensuite dosé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Données : $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{\text{aq}}) = 1,4 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}^-_{\text{aq}}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) = 2,0 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,1 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{\text{aq}}) = 0,5 \text{ V}$
 $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour effectuer ce dosage on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_0 , $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20 \text{ mL}$

Q14. Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?

Q15. Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples $\text{ClO}^-_{\text{aq}}/\text{Cl}^-_{\text{aq}}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{\text{aq}}$.

Q16. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage.

Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.

Q17. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.

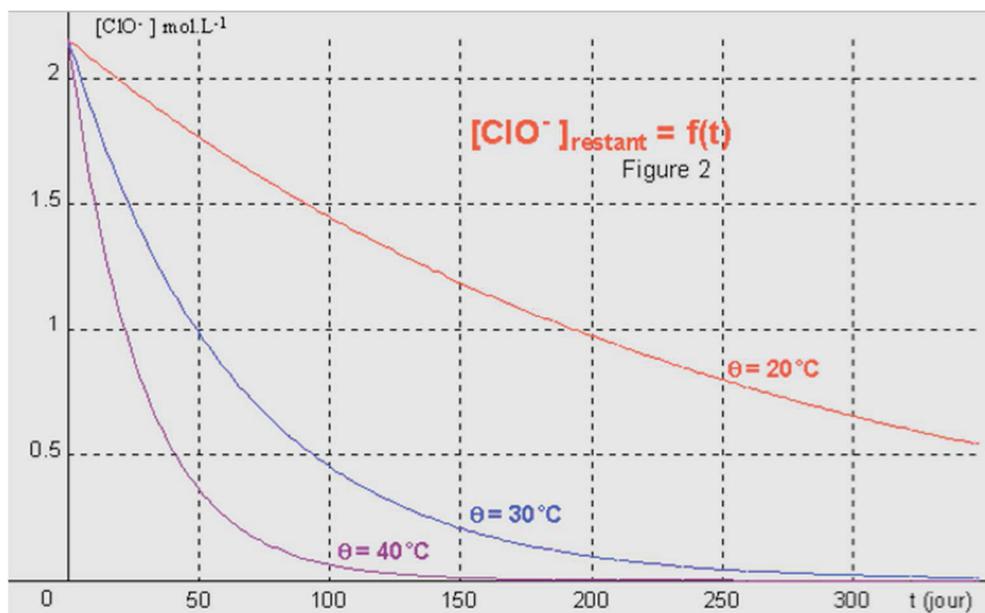
Q18. Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates.

Q19. Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .

Q20. En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2)..

C. CINÉTIQUE CHIMIQUE

Q21. La figure ci-dessous représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures 20°C, 30°C et 40°C. Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par la fabricant (annexe 2).



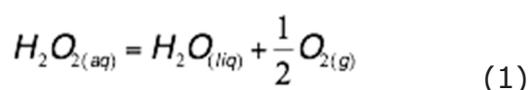
Q22. Quel est le nom de la loi montrant que la température est un facteur cinétique. Donner son expression et définir les différents termes.

Q23. A votre avis, la conservation d'une solution d'eau de Javel diluée est-elle meilleure que celle d'une solution commerciale ? Justifier votre réponse.

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

Le percarbonate de sodium de formule $Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$ 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 : $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



A température ordinaire, la réaction 1 est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

Q31. Donner la définition d'un catalyseur.

Q32. Sur quelle grandeur caractéristique de la réaction un catalyseur agit-il ? Réaliser un schéma illustrant le rôle d'un catalyseur.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant $t = 0$ s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L ⁻¹	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$
$\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol ⁻¹ L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

Q34. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.

Q35. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q36. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q37. Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. Vous pourrez utiliser le papier millimétré fourni en annexe 3.

Q38. Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique

Q39. Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

Q40. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi réaction ?

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.

ANNEXE 3 :

