

Année scolaire  
2018/2019

Classe de PCSI 7

# Devoir surveillé de chimie n° 1

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

**N.B.** Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.

Ce devoir est constitué de deux problèmes indépendants.

## I) Analyse d'un alliage au manganèse

Le manganèse, de symbole Mn, est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, très utilisé pour renforcer les propriétés mécaniques des ferroalliages.

L'objectif de ce problème est de déterminer la **fraction massique** du manganèse dans un alliage. Pour cela, on va mettre en œuvre un protocole consistant à oxyder le manganèse contenu dans un échantillon d'alliage, pour le transformer en ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , violets en solution aqueuse, puis à analyser ceux-ci par spectrophotométrie dans le visible.

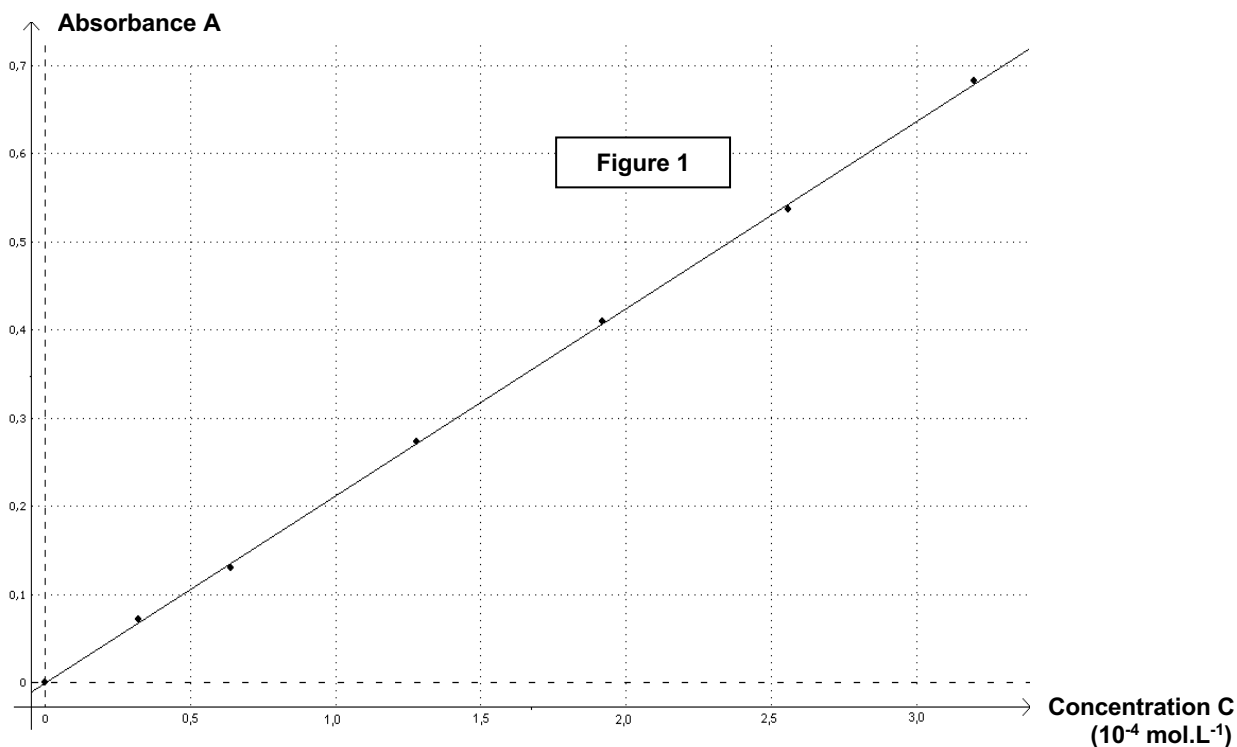
### A) Réalisation préalable d'une droite d'étalonnage

Afin de disposer d'une méthode de mesure de la concentration de l'**ion permanganate**  $\text{MnO}_4^-$ , on réalise une gamme de solutions diluées de permanganate de potassium  $\text{K}(\text{MnO}_4)$ , à partir d'une solution mère (S0) de concentration  $C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

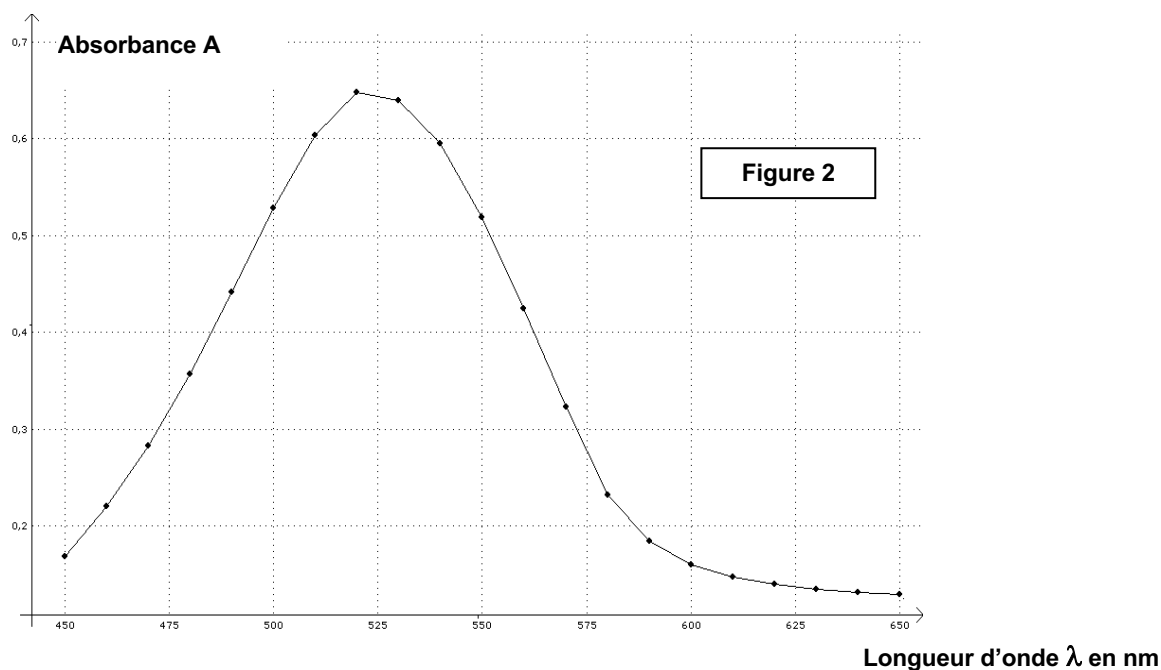
Pour chaque solution diluée, on mesure la valeur de l'absorbance  $A$  à la longueur d'onde  $\lambda = 520 \text{ nm}$ , dans une cuve de longueur optique  $\ell = 1,000 \text{ cm}$  et on trace le graphe  $A = f(C)$ . Les résultats sont fournis ci-dessous (tableau de valeurs et figure 1).

Tableau de valeurs :

$\frac{C}{(10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})}$	0	0,32	0,64	1,28	1,92	2,56	3,20
$A$	0,000	0,072	0,130	0,274	0,410	0,537	0,682



Par ailleurs, on donne ci-dessous (figure 2) le **spectre d'absorption** obtenu pour une solution aqueuse de permanganate de potassium.



- 1) Dans la solution mère (S0), quels constituants sont appelés « solutés » et quelle est leur concentration ?
- 2) Donner un protocole détaillé à suivre pour préparer un volume 100,0 mL de la solution diluée de permanganate de potassium de concentration  $C = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à partir de la solution mère (S0).
- 3) Donner le schéma de principe d'un spectrophotomètre. Définir l'absorbance d'une solution et expliquer comment on la mesure à une longueur d'onde donnée.
- 4) Justifier le choix de la longueur d'onde  $\lambda = 520 \text{ nm}$  choisie pour réaliser la droite d'étalonnage.

- 5) À  $\lambda = 520$  nm, seul l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  absorbe la lumière. En utilisant la loi de Beer-Lambert, donner la relation attendue liant l'absorbance  $A$  à la concentration  $C$  de la solution de permanganate de potassium.
- 6) En effectuant une régression linéaire avec votre calculatrice, donner le coefficient directeur  $a$  et l'ordonnée à l'origine  $b$  de la droite de régression tracée sur la figure 1. Quelle est la valeur du coefficient de corrélation  $R$  ?
- 7) La loi  $A = f(C)$  prévue à la question 5 est-elle suivie par les résultats expérimentaux ? Discuter. Si oui, donner une estimation de la valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de l'ion permanganate à  $\lambda = 520$  nm.

### B) Préparation d'une solution diluée d'acide nitrique

On dispose d'une solution commerciale d'acide nitrique à 60% en masse (le reste étant de l'eau), de densité 1,36.

*Donnée :* Le corps pur « acide nitrique » est une espèce chimique moléculaire de formule  $\text{HNO}_3$  et de masse molaire  $M = 63,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 8) Déterminer la concentration en acide nitrique en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de cette solution commerciale.
- 9) La solution commerciale est très corrosive et inutilement concentrée. On souhaite la diluer pour obtenir une solution de concentration  $C_1$  voisine de  $1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Déterminer le facteur de dilution nécessaire.

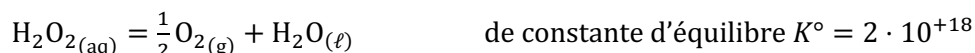
### C) Analyse de l'alliage

Pour déterminer la fraction massique en manganèse dans un alliage, on réalise le protocole suivant :

- Peser un échantillon de masse  $m_0 = 1,000$  g de l'alliage et le réduire en poudre.
  - Verser cette poudre dans un becher contenant  $V_1 = 100$  mL de solution d'acide nitrique de concentration  $C_1 = 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (N.B. Dans cette solution, l'acide nitrique est dissocié en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ , chacun à la concentration  $C_1$ ).  
On observe un dégagement de dihydrogène, que l'on laisse se dérouler jusqu'à son terme, tout en agitant. La réaction qui a lieu a pour équation :  
(R1)  $\text{Mn}_{(s)} + 2\text{H}_{(aq)}^+ = \text{Mn}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$ , de constante d'équilibre  $K^\circ_1 = 10^{+40,2}$
  - Après filtration, ajouter à la solution précédente une masse  $m_2 = 2,0$  g de periodate de potassium  $\text{K}(\text{IO}_4)$  (solide ionique de masse molaire  $M_2 = 230 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Agiter longuement à chaud. Le periodate de potassium se dissout totalement, puis il se produit la réaction suivante :  
(R2)  $2\text{Mn}_{(aq)}^{2+} + 5\text{IO}_{4(aq)}^- + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = 2\text{MnO}_{4(aq)}^- + 5\text{IO}_{3(aq)}^- + 6\text{H}_{(aq)}^+$ , de constante d'équilibre  $K^\circ_2 = 10^{+3,6}$
  - Enfin, après refroidissement, introduire la solution obtenue dans une fiole jaugée de  $V_S = 200,0$  mL et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en agitant régulièrement. On mesure alors l'absorbance de cette solution (S) à la longueur d'onde  $\lambda = 520$  nm et on obtient :  $A_S = 0,151$ .
- 10) Sachant que l'acide nitrique est apporté **en très large excès**, démontrer que la réaction (R1) conduit nécessairement à une rupture d'équilibre, c'est-à-dire à la disparition rigoureusement totale du manganèse métallique. Pour cela, on discutera de la valeur du quotient réactionnel au moment de la rupture de l'équilibre (prendre  $p_{\text{H}_2} = 1$  bar pour la dernière bulle de  $\text{H}_{2(g)}$  qui se dégage...).
  - 11) On fait l'hypothèse (que l'on vérifiera par la suite) que la réaction (R2) convertit quantitativement les ions  $\text{Mn}^{2+}$  en ions  $\text{MnO}_4^-$ . La réaction (R2) est-elle rigoureusement totale ou bien quasi-totale ?
  - 12) D'après la valeur d'absorbance  $A_S = 0,151$  mesurée pour la solution finale (S), déterminer la fraction massique du manganèse dans l'alliage initial. *On donne :*  $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
  - 13) Vérifier alors l'hypothèse que la réaction (R2) était bien quantitative.

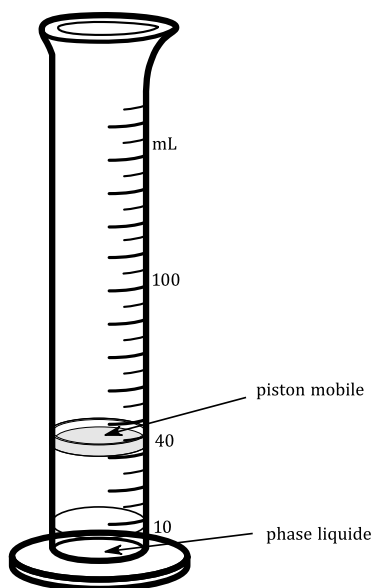
## II) Décomposition de l'eau oxygénée

On s'intéresse dans ce problème à la réaction de décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, selon l'équation :



La réaction est menée dans une éprouvette munie d'un piston mobile, pouvant coulisser librement, ce qui permet de maintenir la pression à la valeur constante  $p = p^\circ = 1,000 \text{ bar}$ .

La température est fixée à  $T = 293 \text{ K}$ . Les gaz seront considérés comme parfaits.



Situation initiale de l'éprouvette

Quelques données :

Point triple de l'eau :  $\theta_T = 0,01^\circ\text{C}$  ;  $p_T = 611 \text{ Pa}$

Point critique de l'eau :  $\theta_C = 374^\circ\text{C}$  ;  $p_C = 22 \text{ MPa}$

Masse molaire de l'eau :  $M_{\text{eau}} = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'air sera modélisé comme un mélange de dioxygène et de diazote, aux fractions molaires respectives  $x_{\text{O}_2} = 0,20$  et  $x_{\text{N}_2} = 0,80$ .

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

### A) Évaporation de l'eau dans l'éprouvette

- 1) Donner l'allure du diagramme de phases ( $T, p$ ) de l'eau, y placer le point triple T, le point critique C, le point de fusion F et le point d'ébullition E.
- 2) Dans l'industrie, l'eau n'est pas utilisée couramment dans son état supercritique. Est-ce parce qu'il n'y a pas d'applications utiles envisageables ? Y a-t-il d'autres raisons ? Citer un corps pur qui, lui, est utilisé à l'échelle industrielle dans son état supercritique, et citer une de ces applications.
- 3) Qu'appelle-t-on « pression de vapeur de l'eau à 293 K » ? Parmi les trois valeurs suivantes, retrouver celle qui correspond à cette pression de vapeur : 588 Pa ; 23,4 mbar ; 1,74 bar ?
- 4) Écrire l'équation de la réaction d'évaporation de l'eau dans l'éprouvette. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ_{\text{vap}}$  de cette réaction.

On introduit 10 mL d'eau pure dans l'éprouvette, l'eau étant surmontée de 30 mL d'air sec. Le piston mobile est alors sur la graduation « 40 mL » (voir schéma).

- 5) Montrer que de l'eau doit nécessairement commencer à s'évaporer.
- 6) Dans l'hypothèse où l'air est saturé de vapeur d'eau dans l'état final et sachant que la pression dans l'enceinte est constante et égale à  $p^{\circ} = 1,000$  bar à cause du piston mobile, déterminer la pression partielle de l'air dans l'état final. En déduire le nouveau volume de la phase gazeuse.
- 7) Vérifier alors l'hypothèse que l'air est bien saturé de vapeur d'eau dans l'état final.

*Étant donné la faible quantité relative d'eau qui s'évapore, on négligera tout phénomène d'évaporation d'eau par la suite.*

### B) Décomposition de l'eau oxygénée, étude thermodynamique

On vide l'éprouvette de l'expérience précédente, on la sèche, puis on introduit 10 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  de concentration  $C_0 = 1,000$  mol·L<sup>-1</sup>. Cette solution est surmontée de 30 mL d'air (schéma de la situation initiale identique à l'expérience précédente).

- 8) Au vu de la valeur de la constante d'équilibre, quelle hypothèse raisonnable peut-on formuler quant à l'avancement final de la réaction de décomposition de  $H_2O_2$  ?
- 9) Décrire le système à l'état final : composition de la phase gazeuse et de la phase liquide, nouvelle position du piston.

*Rappel : on néglige tout phénomène d'évaporation de l'eau.*

### C) Décomposition de l'eau oxygénée, étude cinétique

On se replace dans la situation initiale de l'expérience précédente, puis on suit l'évolution de la concentration de  $H_2O_2$  dans la solution au cours du temps.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t (en h)	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] en mol.L <sup>-1</sup>	1,000	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

On souhaite **vérifier que la réaction est d'ordre 1** et déterminer sa constante cinétique  $k$ .

- 10) **Établir** que, si la réaction de décomposition de  $H_2O_2$  est d'ordre 1, alors la loi temporelle suivie a pour expression :  $[H_2O_2] = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$ .
- 11) En explicitant la démarche, déterminer si les résultats expérimentaux vérifient bien l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1. Déterminer la valeur de la constante cinétique  $k$ .
- 12) L'énergie d'activation de la réaction est de  $E_a = 75$  kJ·mol<sup>-1</sup>. En déduire quelle serait la constante cinétique  $k'$  de la réaction à la température de  $T' = 300$  K.

