

Devoir n°5**3h30***Données pour les exercices 1 et 2*

- produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

- pour simplifier les écritures, on notera les couples acidobasiques de l'acide malonique AH_2/AH^- et AH^-/A^{2-} .

- pK_A de l'acide malonique à 25 °C : $pK_{A1} = 2,83$ et $pK_{A2} = 5,69$ (à 25 °C)

- Masse molaire, en $g \cdot mol^{-1}$: $M(C) = 12,0$; $M(N) = 14,0$; $M(H) = 1,0$; $M(O) = 16,0$; $M(Cl) = 35,5$; $M(Na) = 23,0$

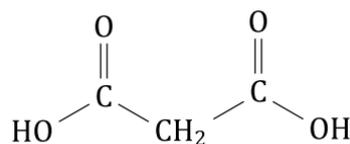
- Incertitude relative sur une grandeur calculée : si $a = \frac{bc}{d}$, alors

$$\frac{\Delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2}$$

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, sauf mention contraire.

Exercice 1 – Acide malonique**10 pts**

L'acide malonique est un diacide de formule :

**1. Propriétés acidobasiques de l'acide malonique**

1.1. Donner les expressions et les valeurs des K_{A1} et K_{A2} de l'acide malonique.

1.2. Représenter les domaines de prédominance, en fonction du pH, des différentes formes de l'acide malonique en utilisant les notations simplifiées indiquées dans les données.

1.3.1. Calculer le pH d'une solution d'acide malonique à 20,0 mmol/L. On négligera la deuxième acidité de l'acide malique, c'est-à-dire que l'on considèrera que seule la réaction $AH_2 + H_2O \rightleftharpoons AH^- + H_3O^+$ a lieu.

1.3.2. En vous appuyant sur la valeur du pH que vous avez trouvée (2,32), justifier que l'on puisse négliger la deuxième acidité de l'acide malique.

1.3.3. Quelle est la concentration en ions hydroxyde de cette solution ?

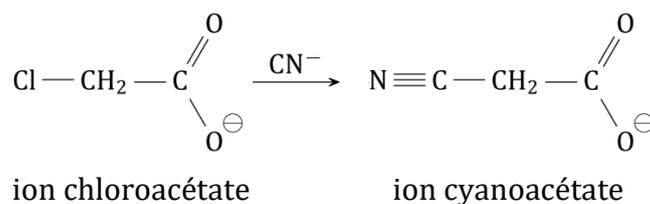
1.3.4. Calculer le taux d'avancement de cette réaction. Expliquer en quoi est-ce cohérent avec le fait que l'acide malonique soit un acide faible.

1.4. On dilue cette solution d'un facteur 10. Calculer le quotient de réaction du mélange à l'état initial (c'est-à-dire avant tout déplacement d'équilibre). Prévoir dans quel sens l'équilibre sera déplacé. Comment en sera affecté le taux d'avancement de la réaction ?

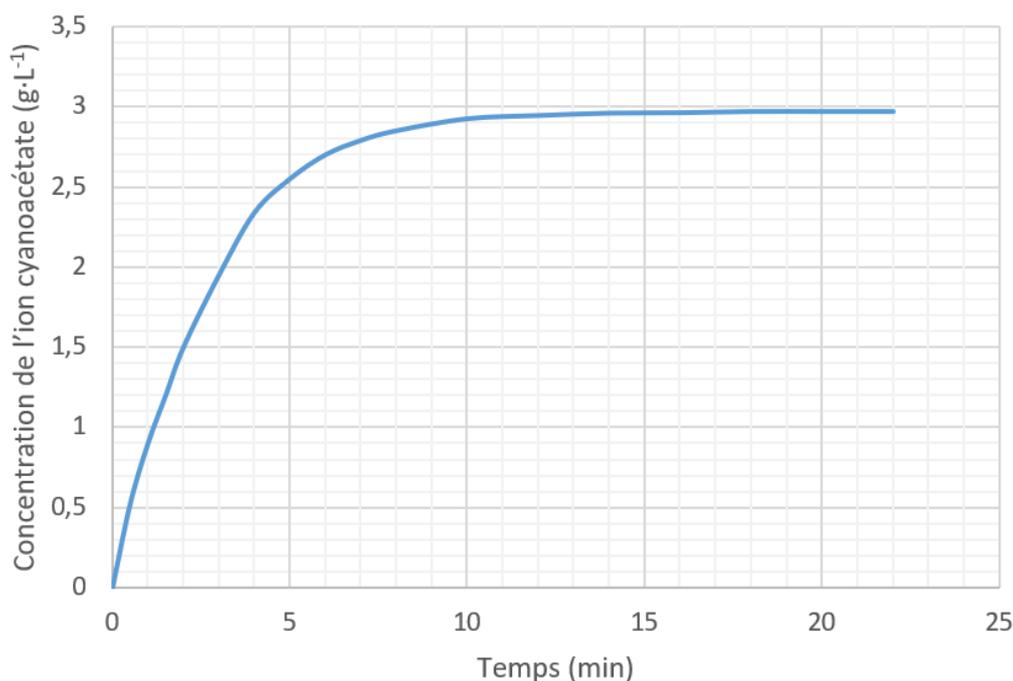
1.5. Une solution d'acide lactique ($pK_A = 3,86$) de même concentration aura-t-elle un pH plus élevé ou plus faible que celui de la solution d'acide malonique ? Justifier.

2. Synthèse de l'acide malonique

La première étape de la synthèse de l'acide malonique est constitué par la réaction de l'ion cyanure de sur l'ion chloroacétate.



On étudie la cinétique de cette réaction, dans des conditions de température données. La concentration initiale de l'ion chloroacétate est de 5,0 g·L⁻¹. La courbe ci-dessous montre l'évolution de la concentration de l'ion cyanoacétate en fonction du temps.



Évolution de la concentration de l'ion cyanoacétate au cours du temps

2.1. Cette réaction est-elle totale ? Justifier.

2.2.1. Donner la définition du temps de demi-réaction d'une transformation chimique.

2.2.2. En expliquant votre raisonnement, calculer le temps de demi-réaction de cette transformation.

2.3. Estimer graphiquement la vitesse volumique initiale d'apparition de l'ion cyanoacétate. Indiquez clairement l'unité de cette vitesse.

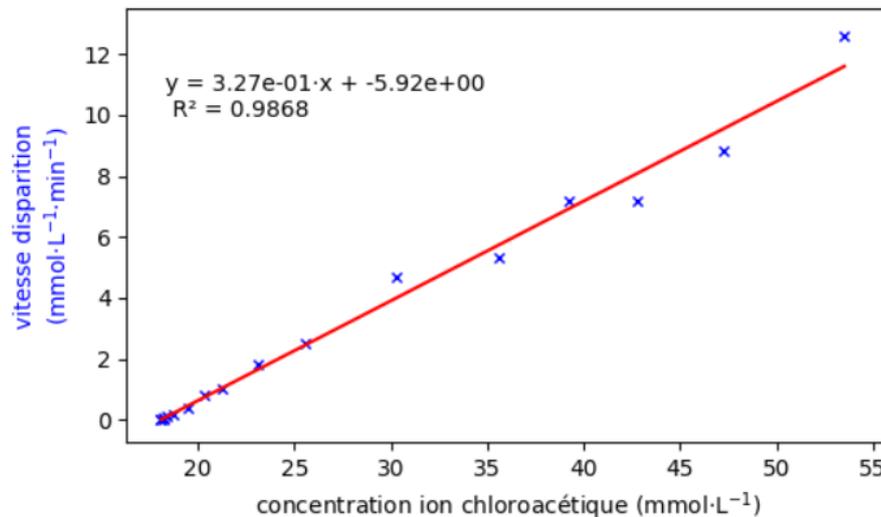
On souhaite savoir si l'évolution de la vitesse volumique de disparition de l'ion chloroacétate peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Pour cela, on écrit un programme en langage python qui permet de calculer les vitesses volumiques de disparition de cet ion aux différentes dates, puis de représenter l'évolution de cette vitesse en fonction de la concentration de l'acide malique.

Extrait du programme Python

```
# temps en minutes et concentration de l'ion chloroacétate en mmol/L
t = [0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0, 20.0, 22.0]
c = [53.5, 47.2, 42.8, 39.2, 35.6, 30.3, 25.6, 23.1, 21.3, 20.3, 19.5, 18.7, 18.4, 18.2, 18.2, 18.1, 18.1, 18.1]

# calcul de la vitesse de réaction
v=[]
for i in range(len(c)-1):
    v.append(-(c[i+1]-c[i])/(t[i+1]-t[i]))
```

Une partie du programme non reproduite ci-dessus permet de modéliser les résultats obtenus par une fonction affine.



2.4.1. Expliquez, en vous appuyant sur l'extrait de programme, comment les vitesses volumiques de disparition sont calculées et expliquez pourquoi ce calcul est une approximation.

2.4.2. Indiquer si cette transformation peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Justifier.

2.5. Si la température ambiante était de 20 °C, quel impact cela aurait-il sur ce graphique ? Justifier.

Exercice 2 – Titrage d'une solution de soude**5 pts**

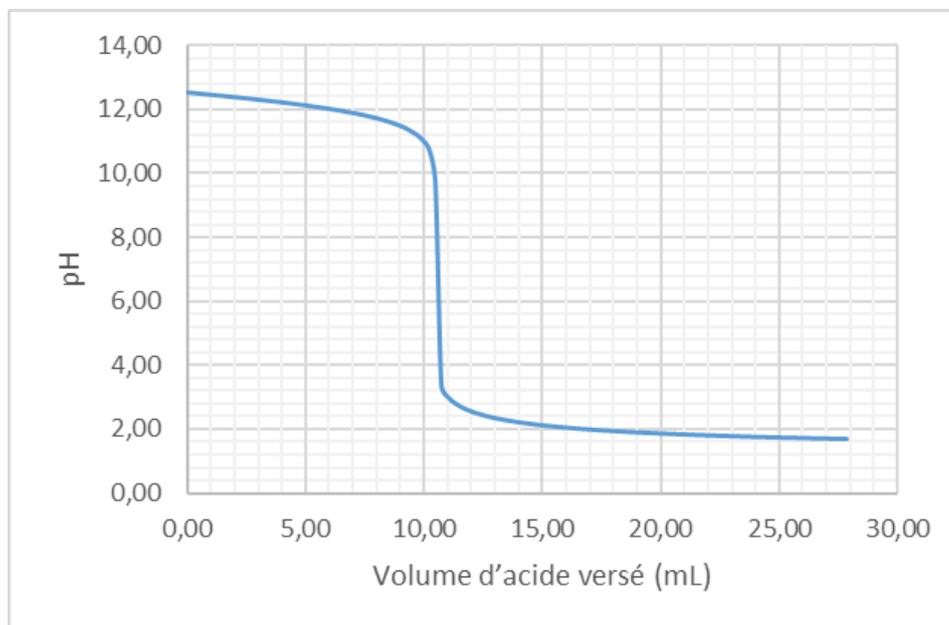
On dispose d'un mélange solide d'hydroxyde de sodium et de chlorure de sodium. On souhaite déterminer le pourcentage massique en hydroxyde de sodium de ce mélange, que l'on estime entre 30 et 50 %.

À partir de 1,00 g de ce solide, on réalise 250,0 mL de solution S_B .

On dispose d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_A = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de pipettes jaugées (5, 10, 15, 20 et 25 mL) d'une burette graduée de 25 mL, d'un agitateur magnétique et d'un pH-mètre étalonné.

1. Donner l'équation-bilan de la réaction de titrage.
2. Proposer un volume de solution de soude à doser sachant que l'on veut avoir un volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence autour de 15 mL. Justifier votre réponse par les calculs nécessaires.

On réalise le dosage de $V_B = 15 \text{ mL}$ de cette solution de soude par l'acide chlorhydrique décrit en début d'énoncé. On obtient la courbe suivante.



3. En déduire le pourcentage massique d'eau contenue dans la soude utilisée.

Vous serez noté sur votre démarche. Même si vous n'arrivez pas à aller jusqu'au bout de la question, écrivez ce que vous savez faire.

L'incertitude sur la concentration de l'acide chlorhydrique est de $\pm 0,5 \%$. L'incertitude sur la mesure du volume de base prélevée est de $\pm 0,05 \text{ mL}$.

- 4.1. Estimer l'incertitude sur le volume d'acide versé à l'équivalence.
- 4.2. Calculer l'incertitude relative sur la concentration de la soude.
- 4.3. Sachant que l'incertitude sur la masse de solide pesée est de $\pm 0,005 \text{ g}$, pensez-vous que la précision du pourcentage d'hydroxyde de sodium trouvé grâce à ce titrage soit satisfaisante ?

Exercice 3 – Congélation de l'eau

5 pts

Dans cet exercice, on souhaite estimer la durée nécessaire pour que toute l'eau d'un bac à glaçons, placée dans un congélateur, soit transformée en glace. L'eau est initialement à la température ambiante. On distingue deux phases au processus.

Phase 1 : Le refroidissement de l'eau de la température ambiante (T_a) à la température de solidification (T_s).

Phase 2 : Le changement d'état de l'eau qui s'effectue à température constante (T_s).

Dans l'ensemble de l'exercice, le système {eau} étudié est l'eau placée dans le bac à glaçons. L'énergie reçue par le système est comptée positivement, celle perdue est comptée négativement.

Données

- Masse d'eau à congeler : $m = 150 \text{ g}$
- Température ambiante : $T_a = 23,0 \text{ °C}$
- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4182 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

1. Préciser le sens dans lequel se font les transferts thermiques entre l'eau et l'air du congélateur. En déduire le signe de l'énergie échangée sous forme de transfert thermique Q entre le système et l'air du congélateur.
2. Indiquer si le changement d'état de l'eau (phase 2) est une transformation *endothermique* (c'est-à-dire que l'eau *absorbe* de la chaleur) ou *exothermique* (l'eau *dégage* de la chaleur).
3. Donner l'expression de la variation d'énergie interne ΔU du système durant la phase de refroidissement (phase 1) en fonction de la variation de sa température ΔT , de sa masse et de sa capacité thermique massique c_{eau} .

Première estimation de la durée de congélation à l'aide de la puissance du congélateur

Dans le congélateur, un dispositif de refroidissement permet de prélever de l'énergie à l'air de la cavité intérieure du congélateur, l'air prélevant de l'énergie à l'eau placée dans le bac à glaçons. Dans cette partie, on prend pour hypothèse que l'énergie prélevée par unité de temps à l'eau est égale à la puissance du dispositif de refroidissement, soit 40 W.

4. À l'aide du premier principe, montrer que l'énergie échangée par l'eau avec l'air, sous forme de transfert thermique Q_r au cours du refroidissement (phase 1) a pour valeur $-14,4 \text{ kJ}$.
5. Estimer la durée nécessaire pour que cette énergie soit prélevée par le dispositif de refroidissement du congélateur.

Pour le changement d'état de l'eau, le même raisonnement conduit à estimer que la durée nécessaire pour que toute l'eau soit transformée en glace est de 1250 secondes, soit environ 21 minutes. Or, la réalisation de l'expérience fait apparaître une durée nécessaire pour la congélation complète de l'eau de l'ordre d'une heure. Pour expliquer cet écart, on envisage un autre modèle.

Deuxième estimation de la durée de congélation à l'aide de la loi phénoménologique de Newton

On fait l'hypothèse que l'air à l'intérieur du congélateur joue le rôle d'un thermostat, sa température T_{th} restant constante.

Les transferts thermiques entre le système {eau} et l'air intérieur du congélateur (mis en mouvement par une ventilation) peuvent être décrits par la loi de Newton. Cette loi lie le flux thermique échangé Φ (en W) à l'écart de la température entre l'air (T_{th}) et le système (T), et à la surface d'échange S .

$$\Phi = -hS(T - T_{th})$$

Pendant cette phase de refroidissement (phase 1), la température T du système {eau} n'est pas constante. Pour pouvoir estimer la durée nécessaire au refroidissement, il convient de modéliser son évolution temporelle.

Données

- Température de l'air dans l'espace intérieur du congélateur : $T_{th} = -18,0\text{ °C}$
- Valeur du produit hS estimée à $0,92\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}$

6. La loi de Newton permet d'estimer les valeurs du flux thermique entre l'eau et l'air au début ($T = T_a$) et à la fin ($T = T_s$) de la phase de refroidissement :

$$\Phi(T_a) = -38\text{ W} \text{ et } \Phi(T_s) = -17\text{ W}$$

Comparer ces valeurs à la puissance du système de refroidissement du congélateur.

Discuter de ce qu'apporte ce modèle par rapport à celui utilisé lors de la première estimation.

7. Donner l'expression reliant l'énergie échangée sous forme de transfert thermique Q entre l'air et l'eau pendant une durée Δt très petite, le flux thermique Φ , supposé constant pendant cette durée, et la durée Δt .

8. À l'aide du premier principe de la thermodynamique et de la loi de Newton, dans le cas où Δt tend vers 0, montrer que l'évolution temporelle de la température de l'eau est régie par :

$$\frac{dT}{dt} = -r(T - T_{th})$$

Exprimer le coefficient r en fonction de h , S , m , et c_{eau} , préciser sa valeur et son unité.

Dans les conditions de l'expérience, la solution de cette équation différentielle est :

$$T(t) = (T_a - T_{th})e^{-rt} + T_{th}$$

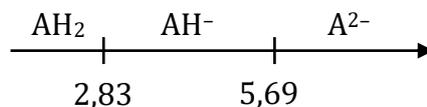
9. Dédire de cette modélisation une estimation de la durée nécessaire pour refroidir l'eau liquide lors de cette première phase du processus (phase 1). Comparer avec la première étude et conclure.

Correction

Ex.1

$$1.1. K_{A1} = \frac{[AH^-][H_3O^+]}{[AH_2]} = 10^{-2,83} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ et } K_{A2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[AH^-]} = 10^{-5,69} = 2,04 \cdot 10^{-6} \quad [1]$$

$$1.2. \text{ Domaines de prédominance} \quad [1]$$



1.3.1. Notons c la concentration en acide malonique apportée ($20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) et x la concentration en ions H_3O^+ . D'après l'équation-bilan de la réaction, la concentration en ion AH^- vaut également x si on néglige l'autoprotolyse de l'eau. À partir de l'expression de K_{A1} , on obtient l'équation :

$$K_{A1} = \frac{x^2}{c - x}$$

On réécrit cette équation sous la forme $ax^2 + bx + c = 0$

$$x^2 + K_{A1}x - K_{A1}c = 0$$

Calcul du discriminant : $\Delta = K_{A1}^2 + 4K_{A1}c$

On calcule la racine positive de cette équation

$$x = \frac{-K_{A1} + \sqrt{\Delta}}{2}$$

On trouve que $x = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où $\text{pH} = -\log(x) = 2,32$ [2]

1.3.2. On constate que le pH trouvé est très inférieur à $\text{p}K_{A2}$. Donc la forme A^{2-} est ultra minoritaire dans la solution. Ce qui montre que la réaction $AH^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$ ne se fait pas. [1]

1.3.3. $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$. [1]

1.3.4. $\tau = \frac{[H_3O^+]}{c} = 23,7 \%$. Un acide faible ne réagit pas totalement avec l'eau. C'est bien ce que nous montre la valeur calculée.

1.4. Avant déplacement d'équilibre, toutes les concentrations sont divisées par 10. Donc

$$Q_r = \frac{(4,75 \cdot 10^{-4})^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 1,48 \cdot 10^{-4}$$

On constate que $Q_r < K_{A1}$ donc l'équilibre est déplacé dans le sens direct (production de AH^- et de H_3O^+). Le taux d'avancement augmente. [1,5]

1.5. Le $\text{p}K_A$ de l'acide lactique est supérieur au $\text{p}K_{A1}$ de l'acide malonique, donc son pH sera supérieur. [1]

2.1. La concentration initiale en ion chloroacétate est de $5,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Comme la masse molaire de cette ion vaut $93,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cela fait une concentration molaire de $53,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

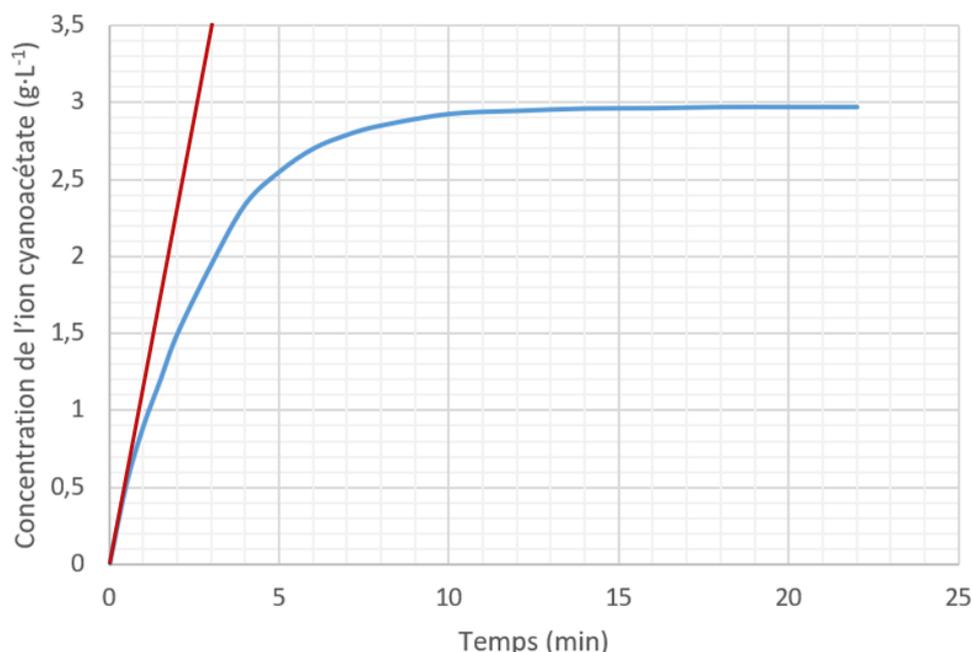
Dans l'état final, la concentration massique de l'ion cyanoacétate est de $3,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Sa masse molaire vaut $84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Donc sa concentration molaire est de $35,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Si la réaction était totale, la concentration finale en ion cyanoacétate devrait être la même que la concentration initiale en ion chloroacétate. Or ce n'est pas le cas. Donc la réaction n'est pas totale. [1,5]

2.2.1. Temps au bout duquel $x = \frac{x_f}{2}$ [0,5]

2.2.2. Lorsque $x = \frac{x_f}{2}$, la concentration en ion cyanoacétate a atteint la moitié de sa valeur finale ($1,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). Le temps de demi-réaction est donc de 2 min. [1,5]

2.3. On trace la tangente à $t = 0$. Son coefficient directeur vaut $3,5 \div 3 = 1,17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. [1]



2.4.1. On calcule la vitesse de disparition en calculant la variation Δc de concentration pendant une durée Δt et en divisant cette valeur par Δt . Ce calcul est une approximation car pour avoir la valeur

exacte de la vitesse de disparition, il faut faire ce calcul avec un Δt qui tend vers 0. Ce n'est pas le cas ici. [1]

2.4.2. Le deuxième graphique montre que vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration du réactif. Cette transformation peut donc être modélisée par une loi d'ordre 1. [1]

2.5. Le concentration en ions cyanoacétate augmenterait plus lentement à 20 °C qu'à 25 °C, mais la valeur finale de la concentration serait la même. [0,5]

C si oubli de dire que la concentration finale serait la même

Exercice 2

1. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ [0,5]

2. Si on prend une teneur massique de 40 %, dans 1,00 g de solide il y a 0,40 g d'hydroxyde de sodium.

La concentration de la solution en ions hydroxyde serait donc de $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en fait, entre 30 et $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Pour 15 mL de solution d'acide chlorhydrique versé, on a une qdm d'ion oxonium égale à $15 \times 0,050 = 0,75 \text{ mmol}$.

Cela signifie qu'on doit doser un volume de solution $S_B V_B = 0,75/40 \approx 19 \text{ mL}$. À cause du choix des pipettes jaugées, on doit doser 20 mL de solution contenant les ions hydroxyde. [1,5]

3. On commence par repérer le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence (V_{AE}) l'équivalence sur le graphique (méthode des tangentes). $V_{AE} = 10,5 \text{ mL}$.

On en déduit que $[\text{HO}^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans la solution S_B il y avait $0,035 \times 0,25 = 8,75 \text{ mmol}$ d'ions HO^- et donc 8,75 mmol d'hydroxyde de sodium. Ça représente une masse de $8,75 \cdot 10^{-3} \times 40 = 0,35 \text{ g}$.

La teneur en hydroxyde de sodium de ce solide était donc de 35 %. [2,5]

C si seulement calcul de C_B

4.1. On est à $\pm 0,05 \text{ mL}$ (moitié de la plus petite graduation). [0,5]

4.2. Incertitude relative sur C_B : [1]

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_A}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_B}{V_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{AE}}{V_A}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{(0,005)^2 + \left(\frac{0,05}{15}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{10,5}\right)^2} \approx 0,8 \%$$

4.3. Comme la concentration C_B est proportionnelle à la masse de soude contenu dans l'échantillon de 1,0 g de solide, on connaît la masse de soude à $\pm 0,8 \%$. Donc on est sûr que la masse de soude contenue dans l'échantillon de solide est comprise entre 0,347 g et 0,353 g.

D'autre part on est sûr que la masse de solide pesée est comprise entre 0,995 g et 1,005 g.

On peut donc dire que le pourcentage massique d'hydroxyde de sodium est compris entre 34,5 % et 35,5 %. C'est une précision satisfaisante. [1 bonus]

Exercice 3

1. Échange thermique : du chaud au froid. Donc $Q < 0$. [0,5]

2. Lors de sa solidification, l'eau est plus chaude que le congélateur. Donc elle cède de la chaleur à l'air du congélateur. C'est donc une transformation exothermique. [0,5]

3. $\Delta U = Q + W = mc_{eau}\Delta T$ (l'énergie échangée par travail est nulle). [0,5]

4. $\Delta U = 0,15 \times 4182 \times (-23) = -14,4 \text{ kJ}$ [0,5]

5. 14,4 kJ à perdre, à raison de 40 J·s⁻¹, soit 360 s (6 minutes). [0,5]

6. Au début du refroidissement, le flux thermique (38 W) est proche de celui postulée dans la partie 1 (40 W). Par contre, en fin de refroidissement, le flux thermique (17 W) est sensiblement plus petit que celui postulé. Le deuxième modèle va donc donner une durée de refroidissement plus grande et donc plus conforme à l'expérience. [1]

C si pas discussion sur ce qu'apporte ce modèle

7. $\Phi = \frac{Q}{\Delta t}$ [0,5]

8. On a $\Phi = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(mc_{eau} \cdot (T - T_a))}{dt} = mc_{eau} \cdot \frac{dT}{dt}$ d'une part, et $\Phi = -hS(T - T_{th})$ d'autre part.

On obtient donc la relation : $mc_{eau} \cdot \frac{dT}{dt} = -hS(T - T_{th})$

qui peut s'écrire : $\frac{dT}{dt} = -\frac{hS}{mc_{eau}}(T - T_{th})$

On obtient la même relation que dans l'énoncé, avec $r = \frac{hS}{mc_{eau}} = \frac{0,92}{0,15 \times 4182} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [2]

9. On cherche t pour que $T = T_f = 273 \text{ K}$. On isole e^{-rt}

$$\frac{T_f - T_{th}}{T_a - T_{th}} = e^{-rt}$$

$$e^{-rt} = 0,44$$

$$-rt = \ln(0,44)$$

$$t = \frac{\ln(0,44)}{-r} \simeq 550 \text{ s}$$

On trouve un temps de refroidissement de 9 minutes environ, au lieu de 6 minutes. C'est plus proche de la réalité expérimentale, mais ce n'est pas encore bien conforme à l'expérience. [1]