

Devoir de chimie à rendre le 17 Novembre 2021

Exercice 1 :

Eteindre un feu nécessite la suppression d'un élément du triangle du feu : le combustible, le comburant ou l'apport d'énergie nécessaire à l'amorçage de la combustion. L'eau, par ses deux effets, permet d'agir sur deux des éléments du triangle du feu :

- l'eau présente une grande capacité thermique et une enthalpie de vaporisation élevée, elle utilise de l'énergie pour se vaporiser. Elle peut donc « refroidir » le feu ;
- l'eau vaporisée remplace partiellement l'air, et donc le dioxygène, à proximité des gaz de pyrolyse et des flammes.

Q1. Vérifier dans un premier temps que la molécule d'eau ne se décompose pas en H_2 et O_2 à haute température.

Q2. Quelle est l'énergie nécessaire pour vaporiser à pression constante 1 kg d'eau initialement à $15\text{ }^\circ\text{C}$ et de température finale $800\text{ }^\circ\text{C}$?

Q3. Les pompiers appellent *puissance d'un feu* l'énergie thermique qu'il dégage chaque seconde. On constate que, pendant l'aspersion d'eau, seulement un tiers de l'eau se vaporise. Estimer dans ce cas la puissance de feu que peut traiter une lance de débit $500\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans le cas de l'incendie de Notre-Dame, les pompiers ont estimé que la puissance du feu a atteint 1500 MW. Commenter.

Q4. Estimer la quantité d'eau réellement évaporée par minute, toujours pour un débit de $500\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En déduire le volume de vapeur d'eau produit par minute.

Données :

$$R = 8,314\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Masses molaires atomiques H : 1 gmol^{-1} O : 16 gmol^{-1}

Capacités thermiques dans les conditions usuelles de températures et de pression (on admet que ces grandeurs ne dépendent pas de la température)

espèce	Eau liquide	Eau vapeur	Air sec	Air saturé en eau
$C_p\text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	4180	1850	1005	1030

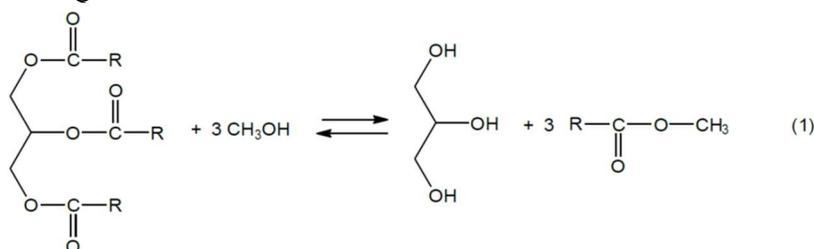
Enthalpie massique standard de vaporisation de l'eau à $100\text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 2257\text{ kJkg}^{-1}$

Enthalpies de formation et entropies molaires standard à 298 K :

espèce	$H_2\text{ (g)}$	$O_2\text{ (g)}$	$H_2O\text{ (l)}$	$H_2O\text{ (g)}$
$\Delta_f H^\circ$	0	0	-285,1	-241,8
$S_m^\circ\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	130,5	205,0	70,0	188,7

Exercice 2 :

La formation du biodiesel consiste à former l'ester méthylique de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oléique selon la réaction notée (1) qui a lieu en phase liquide et qui est décrite sur la figure 3.



$G(\text{OL})_3$ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique
 $G(\text{OH})_3$ désigne le glycérol
 LOCH_3 désigne l'ester méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

Figure 3 : Equation bilan de la réaction de synthèse d'un ester méthylique

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) à 298 K, notée K°_1 .

On considère que le mélange réactionnel étudié se présente sous la forme d'une phase liquide homogène. On fait l'hypothèse que ce mélange a un comportement idéal.

4. Donner l'expression de la constante thermodynamique K°_1 en fonction des activités des différentes espèces, puis en fonction des quantités de matière des différentes espèces.

On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportion stoechiométrique.

5. Etablir la relation de la constante d'équilibre K_1° en fonction du taux d'avancement α de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de G(OL)₃.

6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

7. Rappeler la loi de Van t'Hoff et indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température pour déplacer l'équilibre (1) dans le sens souhaité.

Industriellement, cette réaction est réalisée à 80°C avec un excès de méthanol et en présence de méthanolate de sodium, CH₃ONa.

8. Justifier le choix de la température de travail.

9. Expliquer, sans calcul, l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

10. En supposant la réaction totale, calculer la masse minimale de méthanol à introduire ainsi que la masse de glycérol formé pour produire 1 kg d'oléate de méthyle.

Données :

Espèce chimique	G(OL) _{3(l)}	CH ₃ OH _(l)	G(OH) _{3(l)}	LOCH _{3(l)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	-2129,07	-239,10	-688,52	-734,50
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	2405,81	127,24	204,47	830,04

élément	H	C	N	O
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0

Exercice 3 :

Le cobalt est l'élément de numéro atomique 27. Relativement peu abondant, il est critique pour de nombreuses applications en tant qu'élément de super-alliages, d'aimants, de céramiques, de matériaux pour les batteries ou encore de catalyseurs. Ce problème s'intéresse plus particulièrement aux réactions impliquant le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 en solution, ainsi qu'à l'oxyde Co₃O₄.

III-Déterminer la configuration électronique des ions Co²⁺ et Co³⁺.

On donne le diagramme potentiel-pH (de Pourbaix) du cobalt en solution aqueuse. Les chiffres de 0 à -6 sur les frontières correspondent au logarithme décimal de la concentration en espèce(s) soluble(s).

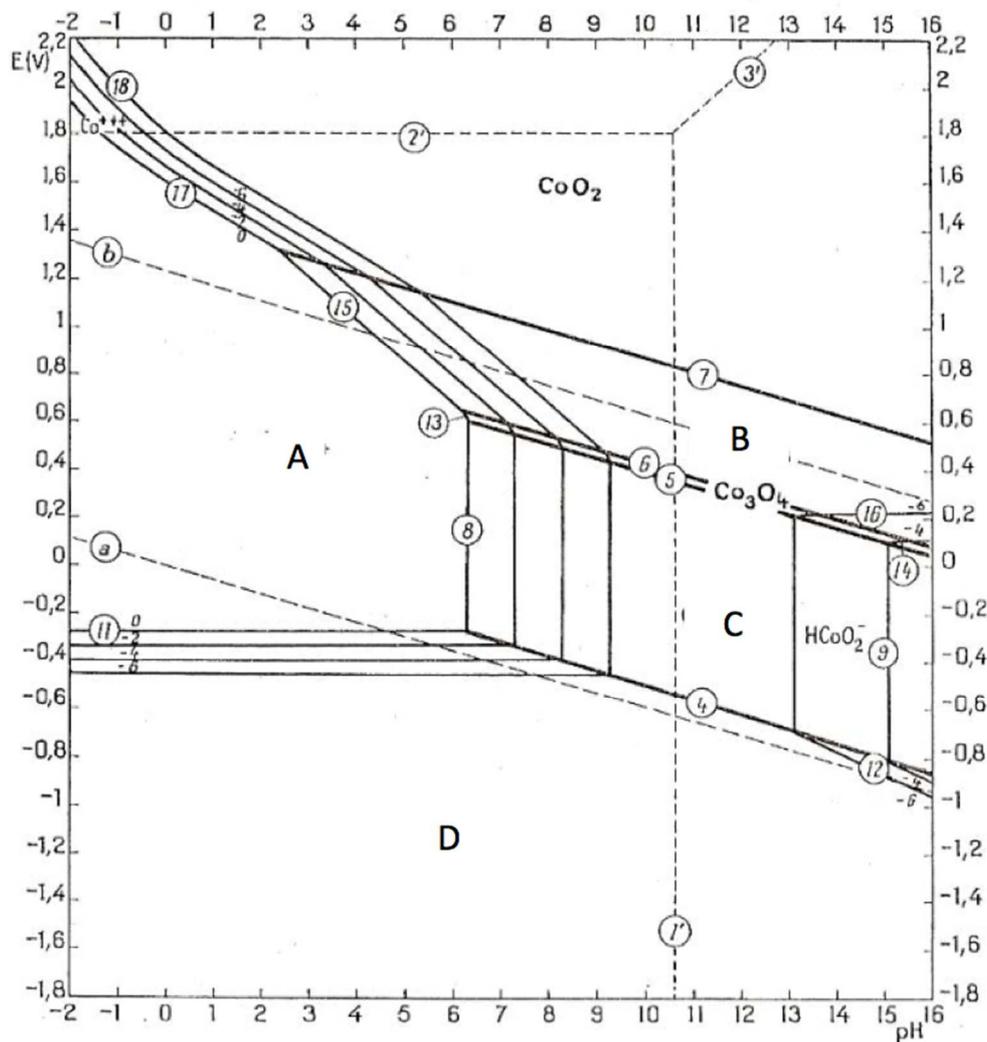


Figure 6 – diagramme potentiel - pH du cobalt en solution aqueuse selon Pourbaix.

III2-Affecter aux domaines A, B, C et D les espèces chimiques correspondantes. A quoi correspondent les lignes en pointillés (a) et (b) dans le diagramme ? Retrouver par un calcul la pente de la droite (15) séparant les domaines A et B.

Les ions $\text{Co}^{2+}_{\text{aq}}$ en solutions aqueuses précipitent facilement en milieu basique pour former de l'hydroxyde de cobalt, utilisé notamment comme matériau (ou précurseur de matériaux) pour les batteries.

III3-Déterminer par le calcul la concentration maximale en ion $\text{Co}^{2+}_{\text{aq}}$ dans une solution de soude diluée à $\text{pH}=9,5$, et confronter ce résultat au diagramme potentiel-pH. Montrer qu'il est en revanche possible d'obtenir une solution de Co(II) de concentration $c=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH}=9,5$ en milieu ammoniacal. On considérera que le seul complexe formé avec l'ammoniac est $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

III4-Calculer le potentiel standard du couple $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Comparer la stabilité de l'ion Co^{3+} en milieu ammoniacal par rapport à sa stabilité en milieu aqueux, du point de vue oxydoréduction.

Dans un article fondateur publié en 1951 sur les cinétiques et mécanismes de substitution dans les complexes en solution, Henry Taube (prix Nobel de chimie en 1983) écrit :

"En utilisant les données rapportées par J. Bjerrum, on peut montrer qu'à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dans les conditions $[\text{H}^+]=1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NH}_4^+]=1 \text{ mol.L}^{-1}$, la réaction $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+} + \text{NH}_4^+$ est quasiment totale à l'équilibre, et seulement 0,01 % environ des ions $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ restent inchangés. La force motrice pour une substitution plus poussée de l'ammoniac est encore plus grande. Malgré cette très grande force motrice favorisant la conversion en complexe aquo en milieu acide, la réaction est incommensurablement lente.

Si on considère à présent la réaction en milieu basique $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 3 \text{HO}^- = \text{Co}(\text{OH})_{3,s} + 6 \text{NH}_3$ et qu'on utilise, en addition aux données de Bjerrum pour la stabilité de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, la valeur donnée par Latimer pour le produit de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_{3,s}$, on calcule une concentration $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à l'équilibre avec $\text{Co}(\text{OH})_{3,s}$ quand $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction reste lente, quoique plus rapide qu'en milieu acide."

III5-Vérifier les deux calculs de H. Taube à l'aide des données en annexe. Que montrent-ils ?

On peut facilement précipiter des sels de $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$, qui se dissolvent en solution aqueuse en formant le complexe $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ dont la réactivité fait l'objet des questions suivantes. On s'intéressera plus particulièrement à deux réactions : la substitution de Cl^- et l'oxydation du Cr(II).

La substitution de Cl^- par HO^- est lente (du moins à l'abri de la lumière), ce qui facilite la mise en œuvre expérimentale d'un suivi cinétique. Elle a de fait été très étudiée afin d'en élucider le mécanisme.

III6-En supposant un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$, donner la loi cinétique attendue, en notant k_0 la constante cinétique.

En 1966, S.C. Chan réalisa des mesures cinétiques en solutions avec un large excès d'ions HO^- et pour des degrés d'avancement faibles en raison de la lenteur de la substitution. Il détermina la constante cinétique de pseudo ordre un, notée k_{obs} et définie par $k_{\text{obs}} = k_0[\text{HO}^-]$, pour différentes concentrations en ions HO^- . Il traça alors le graphe suivant représentant l'évolution de la constante k_{obs} en fonction de la concentration en ions HO^- :

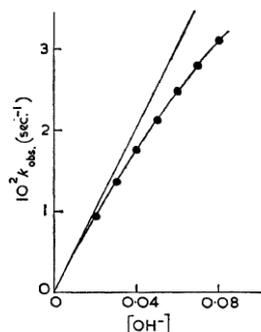
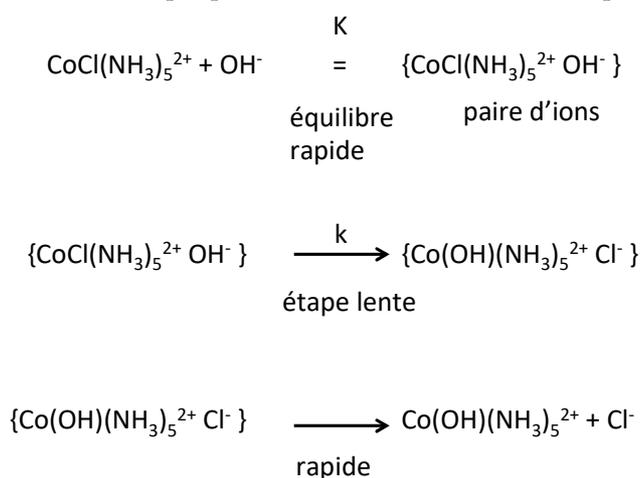


Figure 7 – Evolution de k_{obs} , constante de vitesse de pseudo ordre un de la réaction d'hydrolyse de $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, en fonction de $[\text{HO}^-]$ à 25 °C.

III7-Expliquer pourquoi ce tracé remet en cause l'hypothèse d'un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$.

Afin d'interpréter ses résultats, S.C. Chan proposa le mécanisme suivant, baptisé $\text{S}_{\text{N}}2 \text{ IP}$ (IP=ion pair) :



On notera a la concentration initiale en complexe de cobalt et x la concentration à l'équilibre de la paire d'ions.

III8-Exprimer x en fonction de K , a et $[\text{HO}^-]$.

III9-Montrer qu'on peut écrire l'égalité $kx = k_{\text{obs}}a$ et en déduire l'expression de la constante cinétique du pseudo ordre un k_{obs} en fonction de K , k et $[\text{HO}^-]$.

S.C. Chan traça alors la courbe suivante :

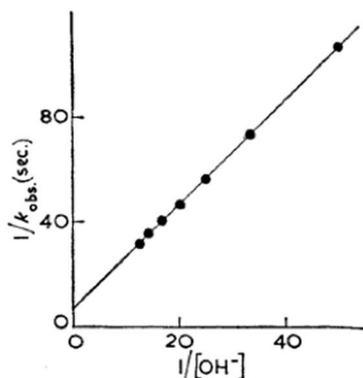
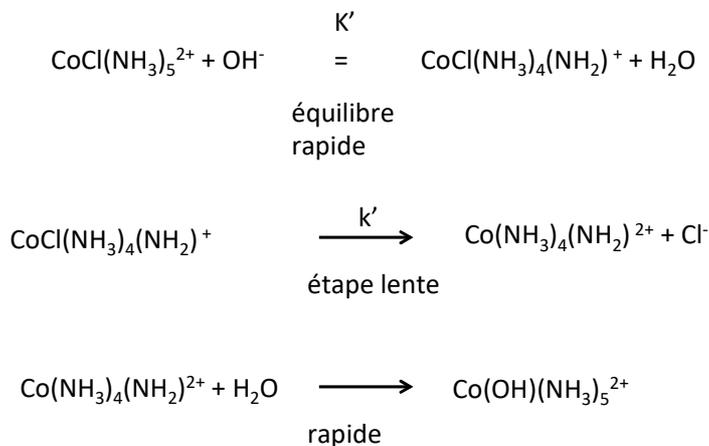


Figure 8 – Evolution de l'inverse de la constante cinétique de pseudo ordre un de la réaction d'hydrolyse de $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ en fonction de l'inverse de la concentration $[\text{HO}^-]$, à 25 °C.

III10-Ce résultat est-il en accord avec le modèle cinétique $\text{S}_{\text{N}}2$ IP ? Expliquer comment déterminer les paramètres K et k du modèle.

On considère à présent le mécanisme suivant de type $\text{S}_{\text{N}}1$ CB (CB=conjugate base) :



III11- Montrer que les résultats de l'étude cinétique précédente ne permettent pas de discriminer entre le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ IP proposé par S.C. Chan et un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ CB.

Une étude de fractionnement isotopique de l'oxygène a été menée afin de trancher entre les deux mécanismes.

On appelle fractionnement isotopique le rapport $f = \frac{[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}] \text{ dans le complexe hydroxo}}{[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}] \text{ dans le solvant (eau)}}$

Le complexe hydroxo étant ici $\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5^{2+}$. Chaque entité (ion complexe hydroxo ou molécule d'eau) comportant un (seul) atome d'oxygène, le rapport $[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}]$ est égal à la concentration de cette entité où l'oxygène est sous forme ^{16}O divisée par la concentration de cette même entité où l'oxygène est sous forme ^{18}O .

On indique que la réaction d'équation $\text{H}_2^{16}\text{O} + ^{18}\text{OH}^- = \text{H}_2^{18}\text{O} + ^{16}\text{OH}^-$ a pour constante d'équilibre : $K_{\text{ech}} = 1,040 (+/-0,003)$ à 25 °C.

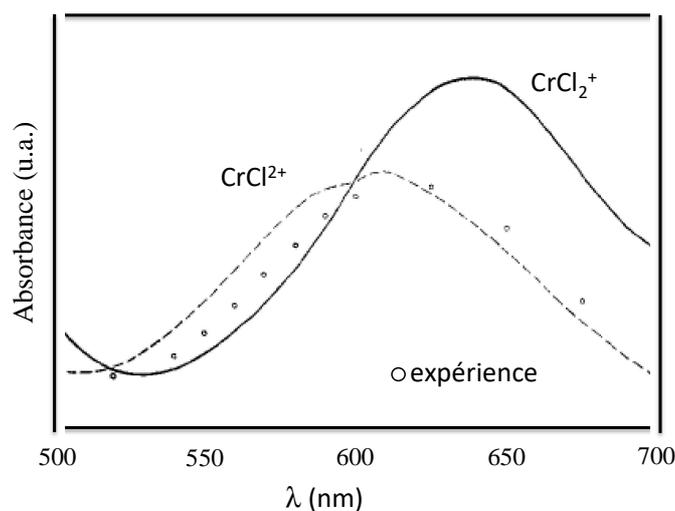
Le fractionnement isotopique mesuré pour $\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5^{2+}$ a pour valeur :
 $f=1,005$ (+/- 0,001).

III12- Parmi les deux mécanismes potentiels de la réaction de substitution, $\text{S}_{\text{N}}2$ IP ou $\text{S}_{\text{N}}1$ CB, quel est celui qui rend le mieux compte de ce résultat ? Proposer une explication au fait de ne pas avoir obtenu pour fractionnement isotopique $f=1,000$.

On considère à présent les propriétés oxydantes du complexe $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ vis-à-vis des ions $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$, présents en solution sous la forme du complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Une solution de perchlorate de $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ est mélangée avec une solution de perchlorate de $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$ en léger excès, en milieu acide perchlorique. Les ions perchlorates sont spectateurs pour les réactions considérées. On observe les faits expérimentaux suivants :

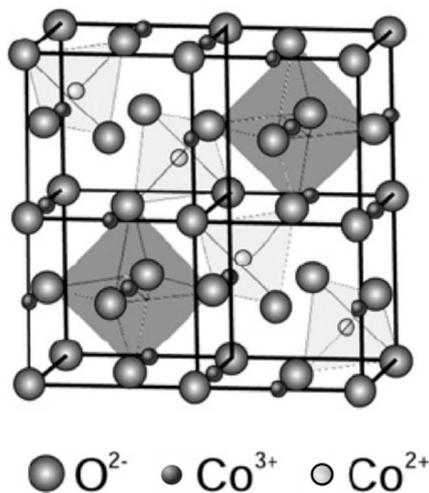
- La couleur de la solution change instantanément de violet, couleur typique des complexes de Co^{3+} , à vert, couleur typique des complexes de Cr^{3+} .
- Dans l'état final, le ligand chlore a été transféré en totalité du cobalt au chrome
- L'ajout d'ions Ag^+ dans le mélange à l'état final ne donne lieu à aucun précipité.
- Si on ajoute des ions chlorure de l'isotope radioactif ^{36}Cl dans la solution de perchlorate de Cr^{2+} avant le mélange, on ne détecte pas de ^{36}Cl lié au chrome dans l'état final.
- L'ajout d'ions Ag^+ à une solution de CrCl_2^+ ne donne lieu à aucun précipité alors qu'un précipité est observé dans le cas de CrCl_2^+ .
- Le spectre d'absorption UV-visible du complexe de chrome isolé après réaction est enregistré ainsi que ceux de solutions de CrCl_2^+ et CrCl^{2+} pour des concentrations identiques, le résultat est le suivant :



III13- A partir de ces résultats, écrire l'équation de réaction d'oxydation des ions $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$ par $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ et en proposer un mécanisme.

La partie suivante est consacrée à l'oxyde Co_3O_4 et à certaines de ses propriétés.

La structure cristallographique de Co_3O_4 est celle d'un spinelle. Les ions oxygène forment un empilement cubique à faces centrées, les ions Co^{2+} occupent des sites tétraédriques et les ions Co^{3+} des sites octaédriques. La structure est représentée ci-après en coupant la maille en deux dans le sens frontal pour faciliter son analyse. Le paramètre de maille vaut 808,4 pm.



III14- Quelles sont les fractions des sites tétraédriques et octaédriques occupées dans cette structure ?

III15- Retrouver par le calcul la masse volumique de Co_3O_4 indiquée dans les données en annexe.

III16- Calculer le rayon d'un site tétraédrique et le comparer au rayon ionique de Co^{2+} . Commenter.

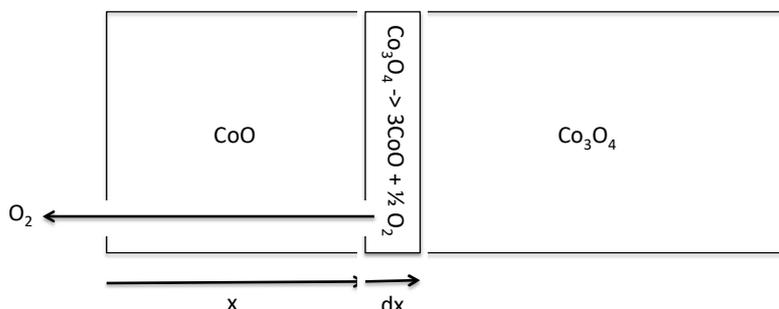
On étudie à présent la transformation de Co_3O_4 en CoO par traitement thermique.

III17- En faisant une ou plusieurs approximation(s) qu'on justifiera, évaluer à l'aide des données la température de décomposition de Co_3O_4 en CoO sous air.

Cette transformation se propage en fait depuis la surface des cristaux de Co_3O_4 jusqu'à leur cœur. On considère des particules sphériques de rayons r_0 à $t=0$ et une loi de type $r(t)=r_0-kt$ avec $r(t)$ le rayon du cœur de Co_3O_4 à la date t .

III18- Exprimer la loi $f_1(\alpha)=kt$ reliant la fraction α de Co_3O_4 converti en fonction du temps t .

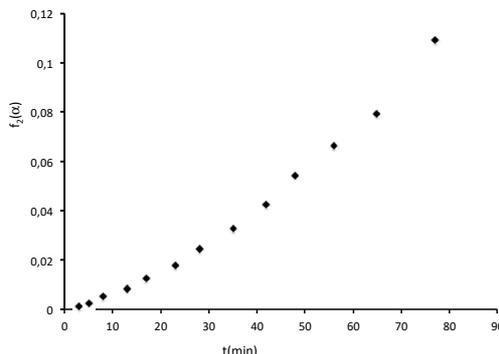
En réalité, la diffusion de l'oxygène à travers la couche de CoO qui se forme autour de Co_3O_4 est limitante. On considère, pour simplifier, que les interfaces sont planes comme dans le schéma suivant. On note D le coefficient de diffusion du dioxygène, C_i sa concentration à l'interface CoO/Co_3O_4 supposée constante, et C_0 sa concentration en surface supposée constante également.



III19- Exprimer le flux sortant en dioxygène à partir de la loi de Fick. En écrivant l'égalité entre la quantité de dioxygène créée par la réaction à l'interface et celle diffusée à travers la couche de CoO , en déduire qu'on a une loi de type $x^2=k't$ avec x épaisseur de la couche de CoO (il n'est pas demandé d'explicitier k').

III20-En supposant que l'épaisseur de CoO créée est égale à l'épaisseur de Co₃O₄ consommée et que la loi établie est transposable à des particules sphériques de rayon r₀, en déduire la nouvelle expression f₂(α)=k't de la relation entre α et t.

Une expérience faite à 1060°C donne les résultats suivants :



III20-Le modèle rend-il bien compte de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ? Indiquer des causes possibles de désaccord entre le modèle et l'expérience.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K et pH = 0 :

$E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,77 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$

Constantes de solubilité à 298 K :

$\text{Co}(\text{OH})_{2,s} = \text{Co}^{2+} + 2 \text{HO}^- \text{ p}K_s = 15$

$\text{Co}(\text{OH})_{3,s} = \text{Co}^{3+} + 3 \text{HO}^- \text{ p}K_s = 42$

$\text{AgCl}_s = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \text{ p}K_s = 10$

Constantes de dissociation des complexes à 298 K :

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} = \text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \text{ p}K_{D \text{ amm},3} = 35$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = \text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \text{ p}K_{D \text{ amm},2} = 5$

Constante acido-basique à 298 K :

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ p}K_a = 9,2$

Constante de complexation à 298 K :

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5^{3+} + \text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \text{ p}K_6 = -4,4$

Masses molaires atomiques :

$M(\text{Co}) = 59 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Li}) = 7 \text{ g.mol}^{-1}$

Rayons ioniques :

$r_{\text{Co}^{2+}}$ (en environnement tétraédrique) = 56 pm; $r_{\text{Co}^{3+}} = 69 \text{ pm}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$

Masses volumiques :

$\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 6,1 \text{ g.cm}^{-3}$

$\rho(\text{Co}) = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$

$\rho(\text{CoO}) = 6,4 \text{ g.cm}^{-3}$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard (à 298 K)

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Li ₂ O(s)	-599	37,8
Li(s)	0	29,1
Co(s)	0	30,1
CoO(s)	-238	52,8
Co ₃ O ₄ (s)	-910	114,4
O ₂ (g)	0	205